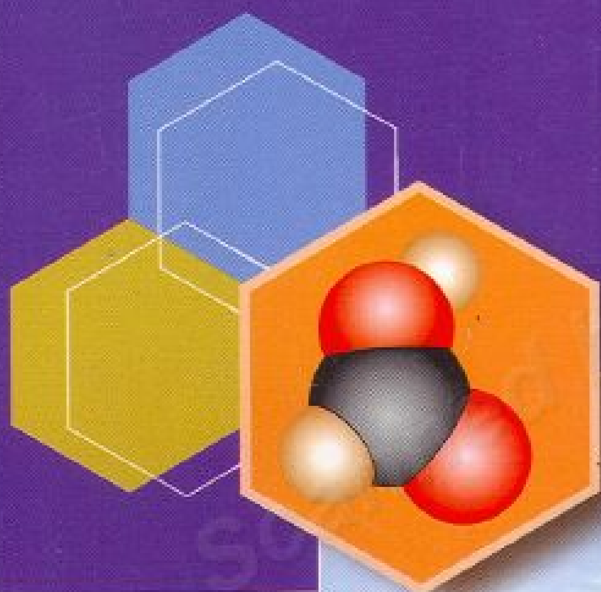
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

HOÁ HỌC 11

NÂNG CAO

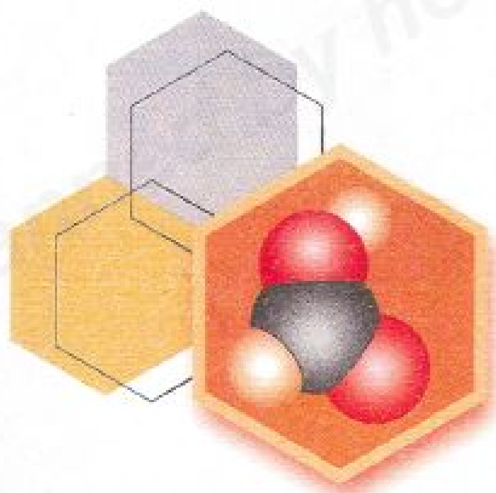


NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

LÊ XUÂN TRỌNG (Tổng Chủ biên)
NGUYỄN HỮU ĐĨNH (Chủ biên)
LÊ CHÍ KIÊN – LÊ MẬU QUYỀN

HOÁ HỌC 11
NÂNG CAO



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

692 – 2006/CXB/541 – 1530/GD

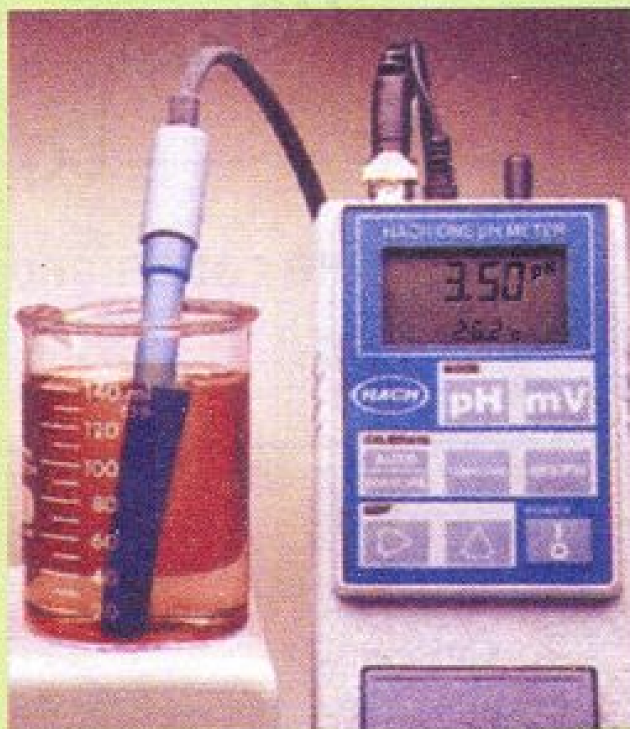
Mã số : NH107M7

Chương 1

SỰ ĐIỆN LI

- Khi các axit, bazơ và muối hoà tan trong nước xảy ra những hiện tượng gì ?
- Phản ứng xảy ra trong dung dịch nước có những đặc điểm gì ?

A-rê-ni-ut (S. Arrhenius, 1859 -1927), người Thuỵ Điển, được giải Nô-ben về Hoá học năm 1903.



Một loại máy đo pH được dùng trong phòng thí nghiệm

Bài 1

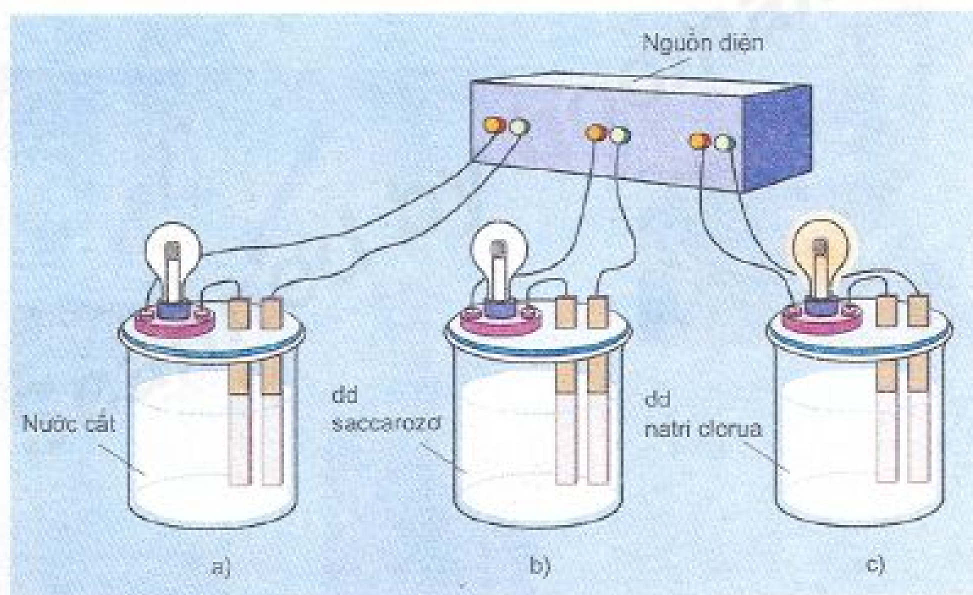
SỰ ĐIỆN LI

- Biết các khái niệm về sự điện li và chất điện li.
- Hiểu nguyên nhân tính dẫn điện của dung dịch chất điện li và cơ chế của quá trình điện li.

I - HIỆN TƯỢNG ĐIỆN LI

1. Thí nghiệm

Chuẩn bị ba cốc : cốc a đựng nước cất, cốc b đựng dung dịch saccarozơ ($C_{12}H_{22}O_{11}$), cốc c đựng dung dịch natri clorua (NaCl) rồi lắp vào bộ dụng cụ như hình 1.1.



Hình 1.1. Bộ dụng cụ chứng minh tính dẫn điện của dung dịch

Khi nối các đầu dây dẫn điện với cùng một nguồn điện, ta chỉ thấy bóng đèn ở cốc đựng dung dịch NaCl bật sáng. Vậy dung dịch NaCl dẫn điện, còn nước cất và dung dịch saccarozơ không dẫn điện.

Nếu làm các thí nghiệm tương tự, người ta thấy NaCl rắn, khan ; NaOH rắn, khan ; các dung dịch ancol etylic (C_2H_5OH) ; glixerol ($HOCH_2CH(OH)CH_2OH$) không dẫn điện. Ngược lại các dung dịch axit, bazơ và muối đều dẫn điện.

2. Nguyên nhân tính dẫn điện của các dung dịch axit, bazơ và muối trong nước

Ngay từ năm 1887, A-rê-ni-ut đã giả thiết và sau này thực nghiệm đã xác nhận rằng, tính dẫn điện của các dung dịch axit, bazơ và muối là do trong dung dịch của chúng có các tiểu phân mang điện tích chuyển động tự do được gọi là các ion.

Như vậy các axit, bazơ và muối khi hoà tan trong nước phân li ra các ion, nên dung dịch của chúng dẫn điện.

Quá trình phân li các chất trong nước ra ion là sự điện li. Những chất tan trong nước phân li ra ion được gọi là những chất điện li.(*)

Vậy axit, bazơ và muối là những chất điện li.

II - CƠ CHẾ CỦA QUÁ TRÌNH ĐIỆN LI

1. Cấu tạo của phân tử H_2O

Phân tử H_2O có cấu tạo như hình 1.2. Liên kết O – H là liên kết cộng hoá trị phân cực, cặp electron dùng chung lệch về phía oxi, nên ở oxi có dư điện tích âm, còn ở hiđro có dư điện tích dương. Vì vậy, phân tử H_2O là phân tử có cực.

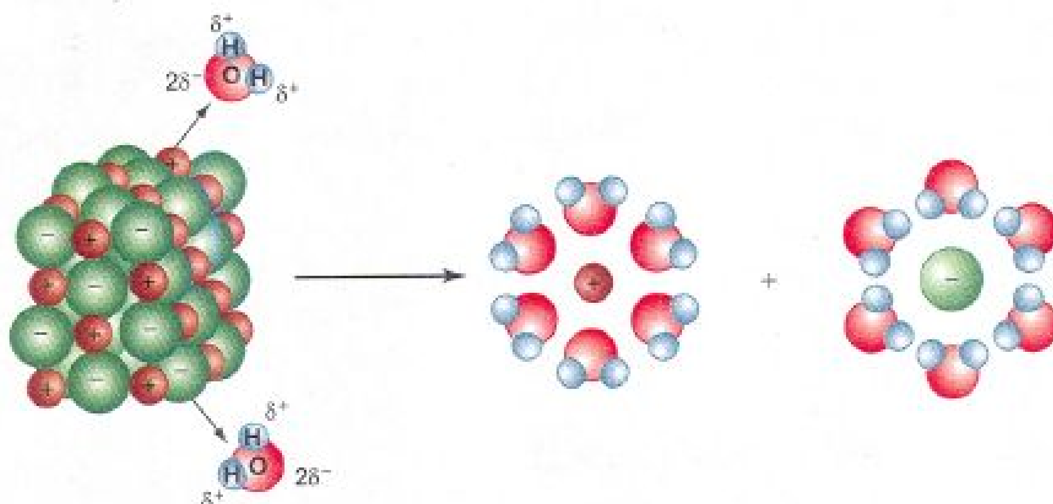
Hình 1.2. a) Cấu tạo của phân tử nước ; b) Mô hình đặc của phân tử nước

2. Quá trình điện li của NaCl trong nước

NaCl là hợp chất ion, nghĩa là gồm những cation Na^+ và anion Cl^- liên kết với nhau bằng lực tĩnh điện. Khi cho NaCl tinh thể vào nước, những ion Na^+ và Cl^- trên bề mặt tinh thể hút về chúng các phân tử H_2O (cation hút đầu âm và anion hút đầu dương). Quá trình tương tác giữa các phân tử nước có cực và các ion của muối kết hợp với sự chuyển động hỗn loạn không ngừng của các phân tử nước

(*) Nhiều chất khi nóng chảy cũng phân li ra ion, nên ở trạng thái nóng chảy các chất này dẫn điện được.

làm cho các ion Na^+ và Cl^- của muối tách dần khỏi tinh thể và hoà tan trong nước (hình 1.3).



Hình 1.3. Sơ đồ quá trình phân li ra ion của tinh thể NaCl trong nước

Từ sơ đồ trên ta thấy sự điện li của NaCl trong nước có thể được biểu diễn bằng phương trình điện li như sau :

$$NaCl\ (dd) \rightarrow Na^+\ (dd) + Cl^-\ (dd)$$

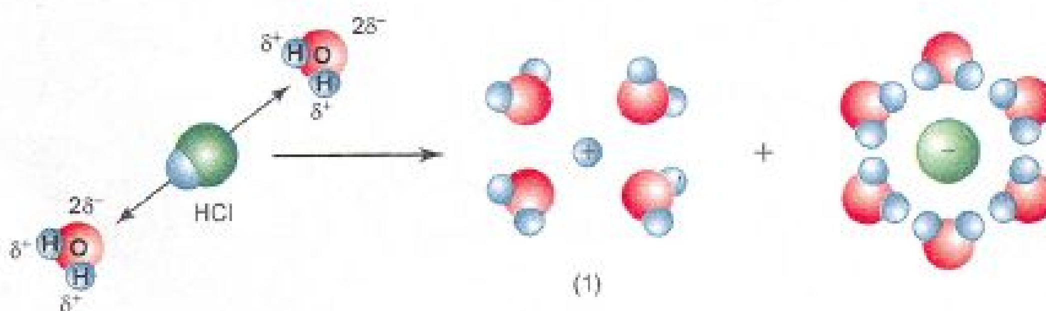
Tuy nhiên, để đơn giản người ta thường viết :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

3. Quá trình điện li của HCl trong nước

Phân tử hiđro clorua (HCl) cũng là phân tử có cực tương tự phân tử nước. Cực dương ở phía hiđro, cực âm ở phía clo.

Khi tan trong nước, các phân tử HCl hút về chúng những cực ngược dấu của các phân tử nước. Do sự tương tác giữa các phân tử nước và phân tử HCl, kết hợp với sự chuyển động không ngừng của các phân tử nước dẫn đến sự điện li phân tử HCl ra các ion H^+ và Cl^- (hình 1.4).



Hình 1.4. Sơ đồ quá trình phân li ra ion của phân tử HCl trong nước
((1) Thực tế trong dung dịch H^+ luôn tồn tại dưới dạng H_3O^+)

Phương trình điện li của HCl trong nước như sau :

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Trong các phân tử ancol etylic, saccarozơ, glixerol, có liên kết phân cực nhưng rất yếu, nên dưới tác dụng của các phân tử nước chúng không thể phân li ra ion được, chúng là các chất không điện li.

BÀI TẬP

1. Sự điện li, chất điện li là gì ? Những loại chất nào là chất điện li ? Lấy một số thí dụ về chất điện li và chất không điện li.

2. Các dung dịch axit, bazơ và muối dẫn điện được là do nguyên nhân gì ?

3. Trong số các chất sau, những chất nào là chất điện li ?

   H_2S, SO_2, Cl_2, H_2SO_3, CH_4, $NaHCO_3$, $Ca(OH)_2$, HF, C_6H_6, NaClO.

4. Chất nào sau đây *không* dẫn điện được ?

   A. KCl rắn, khan.

   B. KOH nóng chảy.

   C. $MgCl_2$ nóng chảy.

   D. HI trong dung môi nước.

5. Chất nào dưới đây *không* phân li ra ion khi hoà tan trong nước ?

   A. $MgCl_2$. B. $HClO_3$. C. $C_6H_{12}O_6$ (glucozơ). D. $Ba(OH)_2$.

6. Dung dịch chất nào sau đây *không* dẫn điện được ?

   A. HCl trong C_6H_6 (benzen).

   B. CH_3COONa trong nước.

   C. $Ca(OH)_2$ trong nước.

   D. $NaHSO_4$ trong nước.

7. Với chất điện li là hợp chất ion và hợp chất cộng hoá trị có cực thì cơ chế của quá trình điện li như thế nào ?

PHÂN LOẠI CÁC CHẤT ĐIỆN LI

- Hiểu độ điện li, cân bằng điện li là gì.
- Hiểu thế nào là chất điện li mạnh và chất điện li yếu.

I – ĐỘ ĐIỆN LI

1. Thí nghiệm

Chuẩn bị hai cốc : một cốc đựng dung dịch HCl 0,10M, cốc kia đựng dung dịch CH_3COOH 0,10M rồi lắp vào bộ dụng cụ như hình 1.1. Khi nối các đầu dây dẫn điện với cùng một nguồn điện, ta thấy bóng đèn ở cốc đựng dung dịch HCl sáng hơn so với bóng đèn ở cốc đựng dung dịch CH_3COOH.

Điều đó chứng tỏ rằng : nồng độ các ion trong dung dịch HCl lớn hơn nồng độ các ion trong dung dịch CH_3COOH, nghĩa là số phân tử HCl phân li ra ion nhiều hơn so với số phân tử CH_3COOH phân li ra ion.

2. Độ điện li

Để đánh giá mức độ phân li ra ion của chất điện li trong dung dịch, người ta dùng khái niệm độ điện li.

Độ điện li α (anpha) của chất điện li là tỉ số giữa số phân tử phân li ra ion (n) và tổng số phân tử hoà tan (n_o).

$$\alpha = \frac{n}{n_o}$$

Độ điện li của các chất điện li khác nhau nằm trong khoảng $0 < \alpha \le 1$. Khi một chất có $\alpha = 0$, quá trình điện li không xảy ra, đó là chất không điện li. Độ điện li thường được biểu diễn dưới dạng phần trăm. *Thí dụ*, trong dung dịch CH_3COOH 0,043M, cứ 100 phân tử hoà tan chỉ có 2 phân tử phân li ra ion, độ điện li là :

$$\alpha = \frac{2}{100} = 0,02 \text{ hay } 2\%$$

II - CHẤT ĐIỆN LI MẠNH VÀ CHẤT ĐIỆN LI YẾU

1. Chất điện li mạnh

Chất điện li mạnh là chất khi tan trong nước(*), các phân tử hoà tan đều phân li ra ion.

Vậy chất điện li mạnh có $\alpha = 1$. Đó là các axit mạnh, như HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4,... ; các bazơ mạnh, như NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$,... và hầu hết các muối.

Trong phương trình điện li của chất điện li mạnh, người ta dùng một mũi tên chỉ chiều của quá trình điện li. *Thí dụ* :

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

Vì sự điện li của Na_2SO_4 là hoàn toàn, nên ta dễ dàng tính được nồng độ các ion do Na_2SO_4 phân li ra. *Thí dụ*, trong dung dịch Na_2SO_4 0,10M, nồng độ ion Na^+ là 0,20M và nồng độ ion SO_4^{2-} là 0,10M.

2. Chất điện li yếu

Chất điện li yếu là chất khi tan trong nước chỉ có một phần số phân tử hoà tan phân li ra ion, phần còn lại vẫn tồn tại dưới dạng phân tử trong dung dịch.

Vậy độ điện li của chất điện li yếu nằm trong khoảng $0 < \alpha < 1$.

Những chất điện li yếu là các axit yếu, như CH_3COOH, HClO, H_2S, HF, H_2SO_3, H_2CO_3,... ; các bazơ yếu, như $Bi(OH)_3$, $Mg(OH)_2$,... Trong phương trình điện li của chất điện li yếu, người ta dùng hai mũi tên ngược chiều nhau. *Thí dụ* :

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

a) Cân bằng điện li

Sự điện li của chất điện li yếu là quá trình thuận nghịch, khi nào tốc độ phân li và tốc độ kết hợp các ion tạo lại phân tử bằng nhau, cân bằng của quá trình điện li được thiết lập. Cân bằng điện li là cân bằng động.

Giống như mọi cân bằng hoá học khác, cân bằng điện li cũng có hằng số cân bằng K và tuân theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng Lơ Sa-tơ-li-ê.

b) Ảnh hưởng của sự pha loãng đến độ điện li

Khi pha loãng dung dịch, độ điện li của các chất điện li đều tăng.

(*) Tất cả các chất đều ít nhiều tan trong nước. Thí dụ, ở 25°C nồng độ bão hoà của $BaSO_4$ là $1,0.10^{-5}$ mol/l, của AgCl là $1,2.10^{-5}$ mol/l, của $CaCO_3$ là $6,9.10^{-5}$ mol/l, của $Fe(OH)_2$ là $5,8.10^{-6}$ mol/l.

Thí dụ, ở 25°C độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch 0,10M là 1,32%, trong dung dịch 0,043M là 2% và trong dung dịch 0,010M là 4,11%.

Có thể giải thích hiện tượng này như sau. Khi pha loãng dung dịch, các ion dương và âm của chất điện li dời xa nhau hơn, ít có điều kiện va chạm vào nhau để tạo lại phân tử, trong khi đó sự pha loãng không cản trở đến sự điện li của các phân tử.

BÀI TẬP

1. Độ điện li là gì ? Thế nào là chất điện li mạnh, chất điện li yếu ? Lấy một số thí dụ chất điện li mạnh, chất điện li yếu và viết phương trình điện li của chúng.

2. Chất điện li mạnh có độ điện li

A. $\alpha = 0$.
C. $\alpha < 1$.
B. $\alpha = 1$.
D. $0 < \alpha < 1$.

3. Chất điện li yếu có độ điện li

A. $\alpha = 0$.
C. $0 < \alpha < 1$.
B. $\alpha = 1$.
D. $\alpha < 0$.

4. NaF là chất điện li mạnh, HF là chất điện li yếu. Bằng phương pháp thực nghiệm nào có thể phân biệt được chúng ? Mô tả phương pháp đó.

5. Tính nồng độ mol của cation và anion trong các dung dịch sau :

a) $Ba(NO_3)_2$ 0,10M.

b) HNO_3 0,020M.

c) KOH 0,010M.

6*. a) Chứng minh rằng độ điện li α có thể tính bằng công thức sau :

$$\alpha = \frac{C}{C_o}$$

Trong đó C_o là nồng độ mol của chất hoà tan, C là nồng độ mol của chất hoà tan phân li ra ion.

b) Tính nồng độ mol của CH_3COOH, CH_3COO^- và H^+ trong dung dịch CH_3COOH 0,043M, biết rằng độ điện li α của CH_3COOH bằng 20%.

7. Cân bằng sau tồn tại trong dung dịch : $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$

Độ điện li α của CH_3COOH sẽ biến đổi như thế nào ?

a) Khi nhỏ vào vài giọt dung dịch HCl.

b) Khi pha loãng dung dịch.

c) Khi nhỏ vào vài giọt dung dịch NaOH.

AXIT, BAZƠ VÀ MUỐI

- Biết thế nào là axit, bazơ theo thuyết A-rê-ni-ut và thuyết Bron-stêt.
- Biết viết phương trình điện li của các axit, bazơ và muối trong nước.
- Biết hằng số phân li axit, hằng số phân li bazơ và sử dụng chúng để giải các bài tập đơn giản.

I - AXIT VÀ BAZƠ THEO THUYẾT A-RÊ-NI-UT

1. Định nghĩa

a) Axit

Axit là chất khi tan trong nước phân li ra cation H^+.

Thí dụ : $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Các dung dịch axit đều có một số tính chất chung, đó là tính chất của các cation H^+ trong dung dịch.

b) Bazơ

Bazơ là chất khi tan trong nước phân li ra anion OH^-.

Thí dụ : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Các dung dịch bazơ đều có một số tính chất chung, đó là tính chất của các anion OH^- trong dung dịch.

2. Axit nhiều nấc, bazơ nhiều nấc

a) Axit nhiều nấc

Từ hai thí dụ trên ta thấy phân tử HCl cũng như phân tử CH_3COOH trong dung dịch nước chỉ phân li một nấc ra ion H^+. Đó là các axit một nấc. Đối với axit H_3PO_4 thì :

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \quad ; \quad K_1 = 7,6.10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \quad ; \quad K_2 = 6,2.10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \quad ; \quad K_3 = 4,4.10^{-13}$$

Phân tử H_3PO_4 phân li ba nấc ra ion H^+, H_3PO_4 là axit ba nấc.

Những axit khi tan trong nước mà phân tử phân li nhiều nấc ra ion H^+ là các axit nhiều nấc.

b) Bazơ nhiều nấc

Phân tử NaOH khi tan trong nước chỉ phân li một nấc ra ion OH^-, NaOH là bazơ một nấc. Đối với $Mg(OH)_2$ thì :

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg(OH)^+ + OH^-$$

$$Mg(OH)^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-$$

Phân tử $Mg(OH)_2$ phân li hai nấc ra ion OH^-, $Mg(OH)_2$ là bazơ hai nấc

Những bazơ khi tan trong nước mà phân tử phân li nhiều nấc ra ion OH^- là các bazơ nhiều nấc

3. Hiđroxit lưỡng tính

Hiđroxit lưỡng tính là hiđroxit khi tan trong nước vừa có thể phân li như axit, vừa có thể phân li như bazơ.

Thí dụ : $Zn(OH)_2$ là hiđroxit lưỡng tính :

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^- \quad \text{: Phân li theo kiểu bazơ}$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows 2H^+ + ZnO_2^{2-(*)} \quad \text{: Phân li theo kiểu axit}$$

Để thể hiện tính axit của $Zn(OH)_2$ người ta thường viết nó dưới dạng H_2ZnO_2.

Một số hiđroxit lưỡng tính thường gặp là $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Cu(OH)_2$. Chúng đều tan ít trong nước và lực axit, lực(**) bazơ đều yếu.

II - KHÁI NIỆM VỀ AXIT VÀ BAZƠ THEO THUYẾT BRON-STÊT

1. Định nghĩa

Axit là chất nhường proton (H^+). Bazơ là chất nhận proton.

$$\text{Axit} \rightleftarrows \text{Bazơ} + H^+$$

Thí dụ 1 : $CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$

Trong phản ứng này, CH_3COOH nhường H^+ cho H_2O, CH_3COOH là axit ; H_2O nhận H^+, H_2O là bazơ. Theo phản ứng nghịch CH_3COO^- nhận H^+, CH_3COO^- là bazơ, còn H_3O^+ (ion oxoni) nhường H^+, H_3O^+ là axit.

(*) Thực tế trong dung dịch tồn tại ion $[Zn(OH)_4]^{2-}$:

$$Zn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-} + 2H^+$$

(**) Lực axit hay lực bazơ được đánh giá bằng hằng số phân li K của axit hay bazơ đó.

Thí dụ 2 :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

NH_3 là bazơ, H_2O là axit. Theo phản ứng nghịch NH_4^+ là axit và OH^- là bazơ.

Thí dụ 3 :

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

HCO_3^- và H_3O^+ là axit, H_2O và CO_3^{2-} là bazơ.

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

HCO_3^- và OH^- là bazơ, H_2O và H_2CO_3 là axit. Ion HCO_3^- vừa có thể nhường proton vừa có thể nhận proton, vậy HCO_3^- là chất lưỡng tính.

Nhận xét : • Phân tử H_2O có thể đóng vai trò axit hay bazơ. Vậy H_2O là chất lưỡng tính.

• Theo thuyết Bron-stêt, axit và bazơ có thể là phân tử hoặc ion.

2. Ưu điểm của thuyết Bron-stêt

Theo thuyết A-rê-ni-ut, trong phân tử axit phải có hiđro và trong nước phân li ra ion H^+, trong phân tử bazơ phải có nhóm OH và trong nước phân li ra ion OH^-. Vậy thuyết A-rê-ni-ut chỉ đúng cho trường hợp dung môi là nước. Ngoài ra, có những chất không chứa nhóm OH, nhưng là bazơ, như NH_3, các amin thì thuyết A-rê-ni-ut không giải thích được.

Thuyết Bron-stêt tổng quát hơn, nó áp dụng đúng cho bất kì dung môi nào có khả năng nhường và nhận proton, cả khi vắng mặt dung môi. Tuy nhiên, ở đây chúng ta chỉ nghiên cứu tính chất axit - bazơ trong dung môi nước, nên cả hai thuyết đều cho kết quả giống nhau.

III - HẰNG SỐ PHÂN LI AXIT VÀ BAZƠ

1. Hằng số phân li axit

Sự điện li của axit yếu trong nước là quá trình thuận nghịch, ở trạng thái cân bằng có thể áp dụng biểu thức hằng số cân bằng cho nó. *Thí dụ* :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \quad (1) ; \qquad K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Trong đó : $[H^+]$, $[CH_3COO^-]$ và $[CH_3COOH]$ là nồng độ mol của H^+, CH_3COO^- và CH_3COOH lúc cân bằng.

Cân bằng trong dung dịch CH_3COOH có thể viết :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \quad (2) ; \quad K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

H_2O trong cân bằng (2) là dung môi, trong dung dịch loãng nồng độ của H_2O được coi là hằng số, nên không có mặt trong biểu thức tính K.

Phương trình (1) được viết theo thuyết A-rê-ni-ut, phương trình (2) được viết theo thuyết Bron-stêt. Hai cách viết này cho kết quả giống nhau, nghĩa là giá trị K_a như nhau, vì nồng độ H^+ hay nồng độ H_3O^+ trong dung dịch chỉ là một.

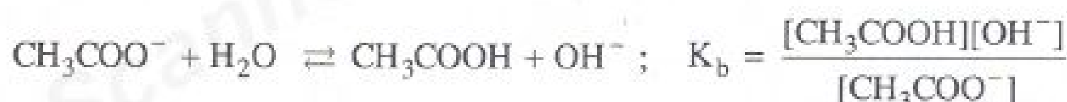
K_a là hằng số phân li axit. Giá trị K_a chỉ phụ thuộc vào bản chất axit và nhiệt độ. Giá trị K_a của axit càng nhỏ, lực axit của nó càng yếu.

Thí dụ, ở 25°C, K_a của CH_3COOH là $1,75.10^{-5}$ và của HClO là $5,0.10^{-8}$. Vậy lực axit của HClO yếu hơn của CH_3COOH, nghĩa là nếu hai axit có cùng nồng độ mol và ở cùng nhiệt độ thì nồng độ mol của H^+ trong dung dịch HClO nhỏ hơn.

2. Hằng số phân li bazơ

Thí dụ : NH_3 và CH_3COO^- ở trong nước đều là các bazơ yếu :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- ; \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- ; \quad K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$[NH_4^+]$, $[OH^-]$, $[NH_3]$, $[CH_3COOH]$ và $[CH_3COO^-]$ là nồng độ mol của NH_4^+, OH^-, NH_3, CH_3COOH và CH_3COO^- lúc cân bằng ;

K_b là hằng số phân li bazơ. Giá trị K_b chỉ phụ thuộc vào bản chất bazơ và nhiệt độ. Giá trị K_b của bazơ càng nhỏ, lực bazơ của nó càng yếu.

IV - MUỐI

1. Định nghĩa

Muối là hợp chất, khi tan trong nước phân li ra cation kim loại (hoặc cation NH_4^+) và anion gốc axit.

Thí dụ :

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

Muối mà anion gốc axit không còn hiđro có khả năng phân li ra ion H^+ (hiđro có tính axit)(*) được gọi là *muối trung hoà. Thí dụ* : NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2CO_3.

Nếu anion gốc axit của muối vẫn còn hiđro có khả năng phân li ra ion H^+, thì muối đó được gọi là *muối axit. Thí dụ :* $NaHCO_3$, NaH_2PO_4, $NaHSO_4$.

Ngoài ra có một số muối phức tạp thường gặp như muối kép : NaCl.KCl ; $KCl.MgCl_2.6H_2O$;... phức chất : $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$;...

2. Sự điện li của muối trong nước

Hầu hết các muối (kể cả muối kép) khi tan trong nước phân li hoàn toàn ra cation kim loại (hoặc cation NH_4^+) và anion gốc axit (trừ một số muối như $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$,... là các chất điện li yếu).

Thí dụ :

$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$$

$$NaCl\ .\ KCl \rightarrow Na^+ + K^+ + 2Cl^-$$

$$NaHSO_3 \rightarrow Na^+ + HSO_3^-$$

Nếu anion gốc axit còn chứa hiđro có tính axit, thì gốc này tiếp tục phân li yếu ra ion H^+.

Thí dụ :

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$$

Phức chất khi tan trong nước phân li hoàn toàn ra ion phức (được ghi trong dấu móc vuông), sau đó ion phức phân li yếu ra các cấu tử thành phần.

Thí dụ :

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

(*) Trong gốc axit của một số muối (như Na_2HPO_3, NaH_2PO_2) vẫn còn hiđro, nhưng là muối trung hoà vì các hiđro đó không có khả năng phân li ra ion H^+.

BÀI TẬP

1. Phát biểu các định nghĩa axit và bazơ theo thuyết A-rê-ni-ut và thuyết Bron-stêt. Lấy các thí dụ minh hoạ.

2. Thế nào là bazơ một nấc và nhiều nấc, axit một nấc và nhiều nấc, hiđroxit lưỡng tính, muối trung hoà, muối axit ? Lấy các thí dụ và viết phương trình điện li của chúng trong nước.

3. Hằng số phân li axit, hằng số phân li bazơ là gì ? Lấy thí dụ.

4. Kết luận nào dưới đây là đúng theo thuyết A-rê-ni-ut ?

   A. Một hợp chất trong thành phần phân tử có hiđro là axit.

   B. Một hợp chất trong thành phần phân tử có nhóm OH là bazơ.

   C. Một hợp chất trong thành phần phân tử có hiđro và phân li ra H^+ trong nước là axit.

   D. Một bazơ không nhất thiết phải có nhóm OH trong thành phần phân tử.

5. Theo thuyết Bron-stêt thì nhận xét nào sau đây là đúng ?

   A. Trong thành phần của bazơ phải có nhóm OH.

   B. Axit hoặc bazơ có thể là phân tử hoặc ion.

   C. Trong thành phần của axit có thể không có hiđro.

   D. Axit hoặc bazơ không thể là ion.

6. Chọn câu trả lời đúng trong số các câu dưới đây :

   A. Giá trị K_a của một axit phụ thuộc vào nồng độ.

   B. Giá trị K_a của một axit phụ thuộc vào áp suất.

   C. Giá trị K_a của một axit phụ thuộc vào nhiệt độ.

   D. Giá trị K_a của axit càng nhỏ lực axit càng mạnh.

7. Viết phương trình điện li của các chất sau trong dung dịch : K_2CO_3, NaClO, Na_2HPO_4, Na_3PO_4, Na_2S, NaHS, $Sn(OH)_2$.

8. Hãy cho biết các phân tử và ion sau là axit, bazơ hay lưỡng tính theo thuyết Bron-stêt :

   HI, CH_3COO^-, $H_2PO_4^-$, PO_4^{3-}, NH_3, S^{2-}, HPO_4^{2-}. Giải thích.

9. Viết biểu thức hằng số phân li axit K_a hoặc hằng số phân li bazơ K_b cho các trường hợp sau : HF ; ClO^- ; NH_4^+ ; F^-.

10. Có hai dung dịch sau :

    a) CH_3COOH 0,10M ($K_a = 1,75.10^{-5}$). Tính nồng độ mol của ion H^+.

    b) NH_3 0,10M ($K_b = 1,80.10^{-5}$). Tính nồng độ mol của ion OH^-.

Bài 4

SỰ ĐIỆN LI CỦA NƯỚC. pH. CHẤT CHỈ THỊ AXIT - BAZƠ

- Hiểu tích số ion của nước là gì.
- Hiểu cách đánh giá độ axit và độ kiềm của các dung dịch theo nồng độ ion H^+ và pH.
- Biết màu của một số chất chỉ thị trong dung dịch ở các khoảng pH khác nhau.

I - NƯỚC LÀ CHẤT ĐIỆN LI RẤT YẾU

1. Sự điện li của nước

Bằng dụng cụ đo nhạy, người ta thấy nước cũng dẫn điện nhưng cực kì yếu. Nước là chất điện li rất yếu : $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ (1)

2. Tích số ion của nước

Từ phương trình (1) ta có thể viết được biểu thức hằng số cân bằng K của phản ứng :

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Thực nghiệm đã xác định được rằng, ở nhiệt độ thường cứ 555 triệu phân tử nước chỉ có một phân tử phân li ra ion, nên $[H_2O]$ được coi là hằng số. Từ đó, đặt :

$$K_{H_2O} = K[H_2O] = [H^+].[OH^-]$$

K_{H_2O} được gọi là tích số ion của nước, tích số này là hằng số ở nhiệt độ xác định.

Ở 25°C : $K_{H_2O} = [H^+].[OH^-] = 1,0.10^{-14}$, tuy nhiên giá trị này còn được dùng ở nhiệt độ không khác nhiều với 25°C

Một cách gần đúng, có thể coi giá trị tích số ion của nước là hằng số cả trong dung dịch loãng của các chất khác nhau.

Vì một phân tử H_2O phân li ra một ion H^+ và một ion OH^-, nên trong nước :

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1,0.10^{-14}} = 1,0.10^{-7}M$$

Nước có môi trường trung tính, nên có thể định nghĩa :

Môi trường trung tính là môi trường trong đó $[H^+] = [OH^-] = 1,0.10^{-7}M$.

3. Ý nghĩa tích số ion của nước

a) Môi trường axit

Khi hoà tan axit vào nước, nồng độ H^+ tăng, nên nồng độ OH^- phải giảm sao cho tích số ion của nước không đổi.

Thí dụ, hoà tan axit vào nước để nồng độ H^+ bằng $1,0.10^{-3}$ M thì nồng độ OH^- là :

$$[OH^-] = \frac{1,0.10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1,0.10^{-14}}{1,0.10^{-3}} = 1,0.10^{-11}M$$

Vậy môi trường axit là môi trường trong đó $[H^+] > [OH^-]$ hay $[H^+] > 1,0.10^{-7}$ M.

b) Môi trường kiềm

Khi hoà tan bazơ vào nước, nồng độ OH^- tăng, nên nồng độ H^+ phải giảm sao cho tích số ion của nước không đổi. *Thí dụ*, hoà tan bazơ vào nước để nồng độ OH^- bằng $1,0.10^{-5}$M thì nồng độ H^+ là :

$$[H^+] = \frac{1,0.10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1,0.10^{-14}}{1,0.10^{-5}} = 1,0.10^{-9}M$$

Vậy môi trường kiềm là môi trường trong đó : $[H^+] < [OH^-]$ hay $[H^+] < 1,0.10^{-7}$ M.

Những thí dụ trên cho thấy, nếu biết nồng độ H^+ trong dung dịch nước, thì nồng độ OH^- cũng được xác định và ngược lại. Vì vậy, độ axit và độ kiềm của dung dịch có thể được đánh giá chỉ bằng nồng độ H^+ :

Môi trường trung tính : $[H^+] = 1,0.10^{-7}M$

Môi trường axit : $[H^+] > 1,0.10^{-7}M$

Môi trường kiềm : $[H^+] < 1,0.10^{-7}M$

II – KHÁI NIỆM VỀ pH. CHẤT CHỈ THỊ AXIT – BAZƠ

1. Khái niệm về pH

Như đã thấy ở trên, dựa vào nồng độ H^+ trong dung dịch nước có thể đánh giá được độ axit và độ kiềm của dung dịch. Nhưng dung dịch thường dùng có nồng độ H^+ nhỏ, để tránh ghi nồng độ H^+ với số mũ âm, người ta dùng pH với quy ước như sau :

$$[H^+] = 1,0.10^{-pH(*)}M. \text{ Nếu } [H^+] = 1,0.10^{-a}M \text{ thì } pH = a.$$

(*) Về mặt toán học $pH = -lg[H^+]$

Thí dụ : $[H^+] = 1,0.10^{-1}M$ $\Rightarrow$ pH = 1,00 : môi trường axit.

$[H^+] = 1,0.10^{-7}M$ $\Rightarrow$ pH = 7,00 : môi trường trung tính.

$[H^+] = 1,0.10^{-11}M$ $\Rightarrow$ pH = 11,00 : môi trường kiềm.

Thang pH thường dùng có giá trị từ 1 đến 14.

Giá trị pH có ý nghĩa to lớn trong thực tế. Chẳng hạn, pH của máu người và động vật có giá trị gần như không đổi. Thực vật có thể sinh trưởng bình thường chỉ khi giá trị pH của dung dịch trong đất ở trong khoảng xác định đặc trưng cho mỗi loại cây. Tốc độ ăn mòn kim loại trong nước tự nhiên phụ thuộc rất nhiều vào pH của nước mà kim loại tiếp xúc.

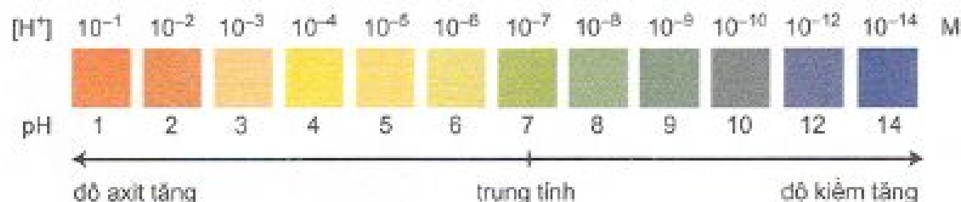
2. Chất chỉ thị axit - bazơ

Chất chỉ thị axit-bazơ là chất có màu biến đổi phụ thuộc vào giá trị pH của dung dịch. *Thí dụ*, màu của hai chất chỉ thị axit - bazơ là quỳ và phenolphtalein trong các khoảng pH khác nhau được đưa ra trong bảng 1.1.

***Bảng 1.1.** Màu của quỳ và phenolphtalein trong dung dịch ở các khoảng pH khác nhau*

		7,0	
Quỳ	đỏ pH ≤ 6	tím	xanh pH ≥ 8
Phenolphtalein	pH < 8,3 không màu		pH ≥ 8,3 hồng(*)

Trộn lẫn một số chất chỉ thị có màu biến đổi kế tiếp nhau theo giá trị pH, ta được hỗn hợp chất *chỉ thị vạn năng*. Dùng băng giấy tẩm dung dịch hỗn hợp này có thể xác định được gần đúng giá trị pH của dung dịch (hình 1.5).



***Hình 1.5.** Màu của chất chỉ thị vạn năng (thuốc thử MERCK của Đức) ở các giá trị pH khác nhau*

Để xác định tương đối chính xác giá trị pH của dung dịch người ta dùng máy đo pH.

(*) Trong dung dịch xút đặc màu hồng bị mất.

BÀI TẬP

1. Phát biểu các định nghĩa môi trường axit, trung tính và kiềm theo nồng độ H^+ và pH.

2. Một dung dịch có $[OH^-] = 2,5.10^{-10}M$. Môi trường của dung dịch là

   A. axit   B. kiềm   C. trung tính   D. không xác định được.

3. Trong dung dịch HNO_3 0,010M, tích số ion của nước là

   A. $[H^+][OH^-] = 1,0.10^{-14}$;   B. $[H^+][OH^-] > 1,0.10^{-14}$;

   C. $[H^+][OH^-] < 1,0.10^{-14}$;   D. không xác định được.

4. Một dung dịch có $[OH^-] = 4,2.10^{-3}M$, đánh giá nào dưới đây là đúng ?

   A. pH = 3,00 ;   B. pH = 4,00 ;

   C. pH < 3,00 ;   D. pH > 4,00.

5. Một dung dịch có pH = 5,00, đánh giá nào dưới đây là đúng ?

   A. $[H^+] = 2,0.10^{-5}M$;   B. $[H^+] = 5,0.10^{-4}M$;

   C. $[H^+] = 1,0.10^{-5}M$;   D. $[H^+] = 1,0.10^{-4}M$.

6. $K_a(CH_3COOH) = 1,75.10^{-5}$; $K_a(HNO_2) = 4,0.10^{-4}$. Nếu hai axit có nồng độ mol bằng nhau và ở cùng nhiệt độ, khi quá trình điện li ở trạng thái cân bằng, đánh giá nào dưới đây là đúng ?

   A. $[H^+]_{CH_3COOH} > [H^+]_{HNO_2}$;   B. $[H^+]_{CH_3COOH} < [H^+]_{HNO_2}$;

   C. $pH(CH_3COOH) < pH(HNO_2)$;   D. $[CH_3COO^-] > [NO_2^-]$.

7. Hai dung dịch axit đưa ra ở câu 6 có cùng nồng độ mol và ở cùng nhiệt độ, axit nào có độ điện li α lớn hơn ?

8. Chất chỉ thị axit – bazơ là gì ? Hãy cho biết màu của quỳ và phenolphtalein trong dung dịch ở các khoảng pH khác nhau.

9. Cần bao nhiêu gam NaOH để pha chế 300,0 ml dung dịch có pH = 10,0 ?

10. a) Tính pH của dung dịch chứa 1,46 g HCl trong 400,0 ml.

    b) Tính pH của dung dịch tạo thành sau khi trộn 100,0 ml dung dịch HCl 1,00M với 400,0 ml dung dịch NaOH 0,375M.

pH VÀ SỰ SÂU RĂNG

Răng được bảo vệ bởi lớp men cứng, dày khoảng 2 mm. Lớp men này là hợp chất $Ca_5(PO_4)_3OH$ và được tạo thành bằng phản ứng :

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3OH \quad (1)$$

Quá trình tạo lớp men này là sự bảo vệ tự nhiên của con người chống lại bệnh sâu răng.

Sau bữa ăn, vi khuẩn trong miệng tấn công các thức ăn còn lưu lại trên răng tạo thành các axit hữu cơ như axit axetic, axit lactic. Thức ăn với hàm lượng đường cao tạo điều kiện tốt cho việc sản sinh ra các axit đó.

Lượng axit trong miệng tăng, pH giảm, làm cho phản ứng sau xảy ra :

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Khi nồng độ OH^- giảm, theo nguyên lí Lơ Sa-tơ-li-ê, cân bằng (1) chuyển dịch theo chiều nghịch và men răng bị mòn, tạo điều kiện cho sâu răng phát triển.

Biện pháp tốt nhất phòng sâu răng là ăn thức ăn ít chua, ít đường, đánh răng sau khi ăn. Người ta thường trộn vào thuốc đánh răng NaF hay SnF_2, vì ion F^- tạo điều kiện cho phản ứng sau xảy ra :

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + F^- \rightarrow Ca_5(PO_4)_3F$$

Hợp chất $Ca_5(PO_4)_3F$ là men răng thay thế một phần $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Ở nước ta, một số người có thói quen ăn trầu, việc này rất tốt cho việc tạo men răng theo phản ứng (1), vì trong trầu có vôi tôi ($Ca(OH)_2$), chứa các ion Ca^{2+} và OH^- làm cho cân bằng (1) chuyển dịch theo chiều thuận.

LUYỆN TẬP
Axit, bazơ và muối

- Củng cố kiến thức về axit, bazơ và muối.
- Rèn luyện kĩ năng tính pH của các dung dịch axit một nấc và bazơ một nấc.

I - KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

1. Axit khi tan trong nước phân li ra cation H^+ (theo thuyết A-rê-ni-ut) hoặc axit là chất nhường proton H^+ (theo thuyết Bron-stêt).

Bazơ khi tan trong nước phân li ra anion OH^- (theo thuyết A-rê-ni-ut) hoặc bazơ là chất nhận proton H^+ (theo thuyết Bron-stêt).

2. Chất lưỡng tính vừa có thể thể hiện tính axit, vừa có thể thể hiện tính bazơ.

3. Hầu hết các muối khi tan trong nước phân li hoàn toàn ra cation kim loại (hoặc cation NH_4^+) và anion gốc axit.

Nếu gốc axit còn chứa hiđro có tính axit, thì gốc đó tiếp tục phân li yếu ra cation H^+ và anion gốc axit.

4. Hằng số phân li axit K_a và hằng số phân li bazơ K_b là các đại lượng đặc trưng cho lực axit và lực bazơ của axit yếu và bazơ yếu trong nước.

5. Tích số ion của nước là $K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1,0.10^{-14}$. Một cách gần đúng có thể coi giá trị của tích số này là hằng số cả trong dung dịch loãng của các chất khác nhau.

6. Giá trị $[H^+]$ và pH đặc trưng cho các môi trường :

Môi trường trung tính : $[H^+] = 1,0.10^{-7}M$ hay pH = 7,00

Môi trường axit : $[H^+] > 1,0.10^{-7}M$ hay pH < 7,00

Môi trường kiềm : $[H^+] < 1,0.10^{-7}M$ hay pH > 7,00

7. Màu của quỳ, phenolphtalein và chất chỉ thị vạn năng trong dung dịch ở các giá trị pH khác nhau (xem bảng 1.1 và hình 1.5) :

II - BÀI TẬP

1. Viết các biểu thức tính hằng số phân li axit K_a hoặc hằng số phân li bazơ K_b của các axit và bazơ sau : HClO, BrO^-, HNO_2, NO_2^-.

2. Đối với dung dịch axit yếu HNO_2 0,10M, nếu bỏ qua sự điện li của nước thì đánh giá nào sau đây là đúng ?

A. pH > 1,00 ; B. pH = 1,00 ; C. $[H^+] > [NO_2^-]$; D. $[H^+] < [NO_2^-]$.

3. Đối với dung dịch axit mạnh HNO_3 0,10M, nếu bỏ qua sự điện li của nước thì đánh giá nào sau đây là đúng ?

A. pH < 1,00 ; B. pH > 1,00 ; C. $[H^+] = [NO_3^-]$; D. $[H^+] > [NO_3^-]$.

4. Độ điện li α của axit yếu tăng theo độ pha loãng dung dịch. Khi đó giá trị của hằng số phân li axit K_a

A. tăng. B. giảm. C. không đổi. D. có thể tăng, có thể giảm.

5. a) Hoà tan hoàn toàn 2,4 g Mg trong 100,0 ml dung dịch HCl 3,0M. Tính pH của dung dịch thu được.

b) Tính pH của dung dịch thu được sau khi trộn 40,0 ml dung dịch HCl 0,50M với 60,0 ml dung dịch NaOH 0,50M.

6. Viết phương trình điện li của các chất sau trong nước : $MgSO_4$, $HClO_3$, H_2S, $Pb(OH)_2$, LiOH.

7. Ion nào dưới đây là axit theo thuyết Bron-stêt ?

A. SO_4^{2-} ; B. NH_4^+ ; C. NO_3^- ; D. SO_3^{2-}.

8. Theo thuyết Bron-stêt, ion nào dưới đây là bazơ ?

A. Cu^{2+} ; B. Fe^{3+} ; C. BrO^- ; D. Ag^+.

9. Ion nào sau đây là lưỡng tính theo thuyết Bron-stêt ?

A. Fe^{2+} ; B. Al^{3+} ; C. HS^- ; D. Cl^-.

10. Tính nồng độ mol của ion H^+ trong dung dịch HNO_2 0,10M, biết rằng hằng số phân li axit của HNO_2 là $K_a = 4,0.10^{-4}$.

Bài 6

PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ION TRONG DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI

- Hiểu bản chất và điều kiện xảy ra phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li.
- Viết được phương trình ion rút gọn của phản ứng trong dung dịch các chất điện li.

I – ĐIỀU KIỆN XẢY RA PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ION TRONG DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI

1. Phản ứng tạo thành chất kết tủa

Thí nghiệm : Nhỏ dung dịch natri sunfat (Na_2SO_4) vào ống nghiệm đựng dung dịch bari clorua ($BaCl_2$) thấy kết tủa trắng của $BaSO_4$ xuất hiện :

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow 2NaCl + BaSO_4\downarrow \quad (1)$$

Giải thích : Na_2SO_4 và $BaCl_2$ đều dễ tan và phân li mạnh trong nước :

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$$

Trong số bốn ion được phân li ra chỉ có các ion Ba^{2+} và SO_4^{2-} kết hợp được với nhau tạo thành chất kết tủa là $BaSO_4$ (hình 1.6), nên thực chất phản ứng trong dung dịch là :

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow \quad (2)$$

Phương trình (2) được gọi là phương trình ion rút gọn của phản ứng (1).

Phương trình ion rút gọn cho biết bản chất của phản ứng trong dung dịch các chất điện li.

Cách chuyển phương trình hoá học dưới dạng phân tử thành phương trình ion rút gọn như sau :

• Chuyển tất cả các chất vừa dễ tan vừa điện li mạnh thành ion, các chất khí, kết tủa, điện li yếu để nguyên dạng phân tử. Phương trình thu được là phương trình ion đầy đủ, *thí dụ* đối với phản ứng (1) ta có :

Hình 1.6. Chất kết tủa $BaSO_4$

$$2Na^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2Cl^- \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-$$

- Lược bỏ những ion không tham gia phản ứng, ta được phương trình ion rút gọn :

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Từ phương trình này ta thấy rằng, muốn điều chế $BaSO_4$ cần trộn hai dung dịch, một dung dịch chứa ion Ba^{2+} và dung dịch kia chứa ion SO_4^{2-}.

2. Phản ứng tạo thành chất điện li yếu

a) Phản ứng tạo thành nước

Hình 1.7. Màu của phenolphtalein trong môi trường kiềm

Thí nghiệm : Chuẩn bị một cốc đựng 25 ml dung dịch NaOH 0,10M. Nhỏ vào đó vài giọt dung dịch phenolphtalein. Dung dịch có màu hồng (hình 1.7). Rót từ từ dung dịch HCl 0,10M vào cốc trên, vừa rót vừa khuấy cho đến khi mất màu. Phản ứng như sau : $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

Giải thích : NaOH và HCl đều dễ tan và phân li mạnh trong nước :

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Các ion OH^- trong dung dịch NaOH làm cho phenolphtalein chuyển sang màu hồng. Khi cho dung dịch HCl vào dung dịch NaOH, chỉ có các ion H^+ của HCl phản ứng với các ion OH^- của NaOH tạo thành chất điện li rất yếu là H_2O. Phương trình ion rút gọn là : $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

Khi màu của dung dịch trong cốc mất, đó là lúc các ion H^+ của HCl đã phản ứng hết với các ion OH^- của NaOH.

Phản ứng giữa dung dịch axit và hiđroxit có tính bazơ rất dễ xảy ra vì tạo thành chất điện li rất yếu là H_2O.

Chẳng hạn, $Mg(OH)_2$ ít tan trong nước, nhưng dễ dàng tan trong dung dịch axit mạnh :

$$Mg(OH)_2\ (r) + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2H_2O$$

b) Phản ứng tạo thành axit yếu

Thí nghiệm : Nhỏ dung dịch HCl vào ống nghiệm đựng dung dịch CH_3COONa, axit yếu CH_3COOH sẽ tạo thành.

$$HCl + CH_3COONa \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

Giải thích : HCl và CH_3COONa là các chất dễ tan và phân li mạnh :

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$

Trong dung dịch, các ion H^+ sẽ kết hợp với các ion CH_3COO^- tạo thành chất điện li yếu là CH_3COOH (mùi giấm). Phương trình ion rút gọn :

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

3. Phản ứng tạo thành chất khí

Thí nghiệm : Rót dung dịch HCl vào cốc đựng dung dịch Na_2CO_3 ta thấy có bọt khí thoát ra :

$$2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

Giải thích : HCl và Na_2CO_3 đều dễ tan và phân li mạnh :

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

Các ion H^+ và CO_3^{2-} trong dung dịch kết hợp với nhau tạo thành axit yếu là H_2CO_3. Axit này không bền bị phân huỷ ra CO_2 và H_2O :

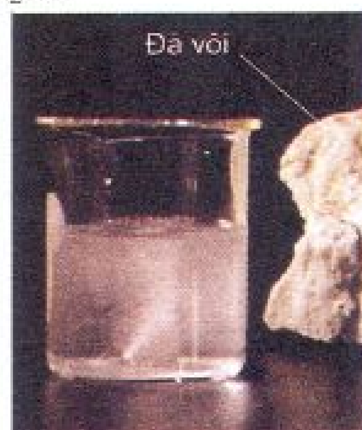
$$H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$$

$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

Phương trình ion rút gọn :

$$2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$



Hình 1.8. Phản ứng tạo thành chất khí CO_2

Phản ứng giữa muối cacbonat và dung dịch axit rất dễ xảy ra, vì vừa tạo thành chất điện li rất yếu là H_2O, vừa tạo ra chất khí CO_2 tách khỏi môi trường phản ứng. Chẳng hạn, các muối cacbonat ít tan trong nước, nhưng dễ tan trong các dung dịch axit. *Thí dụ*, đá vôi ($CaCO_3$) rất dễ tan trong dung dịch HCl (hình 1.8).

$$CaCO_3\ (r) + 2HCl \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + CaCl_2$$

Phương trình ion rút gọn :

$$CaCO_3(r) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

Kết luận :

a) Phản ứng xảy ra trong dung dịch các chất điện li là phản ứng giữa các ion.

b) Phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li chỉ xảy ra khi các ion kết hợp được với nhau tạo thành ít nhất một trong các chất sau :

- Chất kết tủa.
- Chất điện li yếu.
- Chất khí.

II – PHẢN ỨNG THUỶ PHÂN CỦA MUỐI

1. Khái niệm sự thuỷ phân của muối

Nước nguyên chất có pH = 7,0 nhưng nhiều muối khi tan trong nước làm cho pH biến đổi, điều đó chứng tỏ muối đã tham gia phản ứng trao đổi ion với nước làm cho nồng độ H^+ trong nước biến đổi. Phản ứng trao đổi ion giữa muối và nước là phản ứng thuỷ phân của muối.

2. Phản ứng thuỷ phân của muối

Thí dụ 1: Khi xác định pH của dung dịch CH_3COONa trong nước, ta thấy pH > 7,0. Điều này được giải thích như sau : CH_3COONa hoà tan trong nước phân li ra ion theo phương trình $CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$. Anion CH_3COO^- phản ứng với H_2O tạo ra chất điện li yếu CH_3COOH. Phương trình ion rút gọn :

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Các anion OH^- được giải phóng, nên môi trường có pH > 7,0. Sản phẩm phản ứng là axit (CH_3COOH) và bazơ (OH^-), do đó có phản ứng ngược lại. Cation Na^+ trong muối CH_3COONa là cation của bazơ mạnh (NaOH), nên không phản ứng với nước.

Thí dụ 2: pH của dung dịch $Fe(NO_3)_3$ nhỏ hơn 7,0 vì cation Fe^{3+} được tạo ra do sự điện li của $Fe(NO_3)_3$ tác dụng với H_2O tạo thành chất điện li yếu là $Fe(OH)^{2+}$ và giải phóng các ion H^+ :

$$Fe^{3+} + HOH \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + H^+$$

Nồng độ H^+ tăng lên, nên dung dịch có pH < 7,0. Phản ứng là thuận nghịch vì $Fe(OH)^{2+}$ là bazơ, còn H^+ là axit, nên có phản ứng ngược lại. Ion NO_3^- là gốc của axit mạnh (HNO_3), nên không phản ứng với nước.

Thí dụ 3 : Khi hoà tan $(CH_3COO)_2Pb$ trong nước, cả hai ion Pb^{2+} và CH_3COO^- đều bị thuỷ phân. Môi trường là axit hay kiềm phụ thuộc vào độ thuỷ phân của hai ion.

Thí dụ 4 : Những muối axit như $NaHCO_3$, KH_2PO_4, K_2HPO_4 khi hoà tan trong nước phân li ra các anion HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}. Các ion này là lưỡng tính. Chúng cũng phản ứng với H_2O, môi trường của dung dịch tuỳ thuộc vào bản chất của anion.

Kết luận :

a) Khi muối trung hoà tạo bởi cation của bazơ mạnh và anion gốc axit yếu tan trong nước thì gốc axit yếu bị thuỷ phân, môi trường của dung dịch là kiềm *(pH > 7,0)*.

Thí dụ : CH_3COONa ; K_2S ; Na_2CO_3.

b) Khi muối trung hoà tạo bởi cation của bazơ yếu và anion gốc axit mạnh, tan trong nước thì cation của bazơ yếu bị thuỷ phân làm cho dung dịch có tính axit *(pH < 7,0)*.

Thí dụ : $Fe(NO_3)_3$, NH_4Cl, $ZnBr_2$.

c) Khi muối trung hoà tạo bởi cation của bazơ mạnh và anion gốc axit mạnh tan trong nước các ion không bị thuỷ phân, môi trường của dung dịch vẫn trung tính *(pH = 7,0)*.

Thí dụ : NaCl, KNO_3, KI.

d) Khi muối trung hoà tạo bởi cation của bazơ yếu và anion gốc axit yếu tan trong nước cả cation và anion đều bị thuỷ phân. Môi trường của dung dịch phụ thuộc vào độ thuỷ phân của hai ion.

BÀI TẬP

1. Điều kiện để xảy ra phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li là gì ? Lấy các thí dụ minh hoạ.

2. Viết phương trình ion rút gọn của các phản ứng (nếu có) xảy ra trong dung dịch giữa các cặp chất sau :

a) $Fe_2(SO_4)_3$ + NaOH | b) KNO_3 + NaCl

c) $NaHSO_3$ + NaOH | d) Na_2HPO_4 + HCl

e) $Cu(OH)_2$ (r) + HCl | g) FeS (r) + HCl

h) $Cu(OH)_2$(r) + NaOH (đặc) | i) $Sn(OH)_2$(r) + H_2SO_4

3. Hãy điều chế kết tủa CuS bằng ba phản ứng trao đổi ion khác nhau xảy ra trong dung dịch. Từ đó rút ra bản chất của phản ứng trong các dung dịch này.

4. Phương trình ion rút gọn của phản ứng cho biết

A. những ion nào tồn tại trong dung dịch.

B. nồng độ những ion nào trong dung dịch lớn nhất.

C. bản chất của phản ứng trong dung dịch các chất điện li.

D. không tồn tại các phân tử trong dung dịch các chất điện li.

Hãy chọn câu trả lời đúng.

5. a) Dùng phản ứng hoá học để tách cation Ca^{2+} ra khỏi dung dịch chứa $NaNO_3$ và $Ca(NO_3)_2$.

b) Dùng phản ứng hoá học để tách anion Br^- ra khỏi dung dịch chứa KBr và KNO_3.

6. Một trong các nguyên nhân gây bệnh đau dạ dày là do lượng axit HCl trong dạ dày quá cao. Để giảm bớt lượng axit, người ta thường uống dược phẩm Nabica ($NaHCO_3$). Viết phương trình ion rút gọn của phản ứng xảy ra.

7. Khi nhúng cặp điện cực vào cốc đựng dung dịch H_2SO_4 trong bộ dụng cụ như ở hình 1.1 rồi nối các dây dẫn điện với nguồn điện, bóng đèn sáng rõ. Sau khi thêm vào cốc đó một lượng dung dịch $Ba(OH)_2$, bóng đèn sáng yếu đi. Nếu cho dư dung dịch $Ba(OH)_2$ vào, bóng đèn lại sáng rõ. Giải thích.

8. Viết phương trình hoá học dưới dạng phân tử và ion rút gọn của phản ứng trao đổi ion trong dung dịch tạo thành từng kết tủa sau (hình 1.9) :

a) CuS ; b) CdS ; c) MnS ; d) ZnS ; e) FeS.

a) b) c) d) e)

Hình 1.9

9. Dung dịch chất nào dưới đây có môi trường kiềm ?

A. $AgNO_3$; B. $NaClO_3$; C. K_2CO_3 ; D. $SnCl_2$.

10. Dung dịch chất nào dưới đây có môi trường axit ?

A. $NaNO_3$; B. $KClO_4$; C. Na_3PO_4 ; D. NH_4Cl.

11. Tính nồng độ H^+ (mol/l) trong các dung dịch sau :

a) CH_3COONa 0,10M (K_b của CH_3COO^- là $5,71.10^{-10}$) ;

b) NH_4Cl 0,10M (K_a của NH_4^+ là $5,56.10^{-10}$).

LUYỆN TẬP
Phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li

- Củng cố kiến thức về điều kiện xảy ra phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li.
- Rèn luyện kĩ năng viết phương trình ion rút gọn của các phản ứng.

I - KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

1. Phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li chỉ xảy ra khi các ion kết hợp được với nhau tạo thành ít nhất một trong các chất sau :

a) Chất kết tủa.

b) Chất điện li yếu.

c) Chất khí.

2. Phản ứng thuỷ phân của muối là phản ứng trao đổi ion giữa muối và nước. Chỉ những muối chứa gốc axit yếu hoặc (và) cation của bazơ yếu mới bị thuỷ phân.

3. Phương trình ion rút gọn cho biết bản chất của phản ứng trong dung dịch các chất điện li. Trong phương trình ion rút gọn của phản ứng, người ta lược bỏ những ion không tham gia phản ứng, còn những chất kết tủa, điện li yếu, chất khí được giữ nguyên dưới dạng phân tử.

II - BÀI TẬP

1. Viết phương trình ion rút gọn của các phản ứng (nếu có) xảy ra trong dung dịch giữa các cặp chất sau :

a) $MgSO_4 + NaNO_3$;
b) $Pb(NO_3)_2 + H_2S$;
c) $Pb(OH)_2 + NaOH$;
d) $Na_2SO_3 + H_2O$;
e) $Cu(NO_3)_2 + H_2O$;
g) $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2$;
h) $Na_2SO_3 + HCl$;
i) $Ca(HCO_3)_2 + HCl$

2. Phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li chỉ xảy ra khi

A. các chất phản ứng phải là những chất dễ tan.

B. một số ion trong dung dịch kết hợp được với nhau làm giảm nồng độ của chúng.

C. phản ứng không phải là thuận nghịch.
D. các chất phản ứng phải là những chất điện li mạnh.
Hãy chọn câu trả lời đúng.

3. Rau quả khô được bảo quản bằng khí SO_2 thường chứa một lượng nhỏ hợp chất có gốc SO_3^{2-}. Để xác định sự có mặt của các ion SO_3^{2-} trong rau quả, một học sinh ngâm một ít quả đậu trong nước. Sau một thời gian lọc lấy dung dịch rồi cho tác dụng với dung dịch H_2O_2 (chất oxi hoá), sau đó cho tác dụng tiếp với dung dịch $BaCl_2$. Viết các phương trình ion rút gọn đã xảy ra.

4. Những hoá chất sau thường được dùng trong công việc nội trợ : muối ăn, giấm, bột nở (NH_4HCO_3), phèn chua ($KAl(SO_4)_2.12H_2O$), muối iot (NaCl + KI). Hãy dùng các phản ứng hoá học để phân biệt chúng. Viết phương trình ion rút gọn của các phản ứng.

5. Hoà tan hoàn toàn 0,1022 g một muối kim loại hoá trị hai MCO_3 trong 20,0 ml dung dịch HCl 0,080M. Để trung hoà lượng HCl dư cần 5,64 ml dung dịch NaOH 0,10M. Xác định kim loại M.

6. Dung dịch chất nào dưới đây có pH = 7,0 ?

A. $SnCl_2$; B. NaF ; C. $Cu(NO_3)_2$; D. KBr.

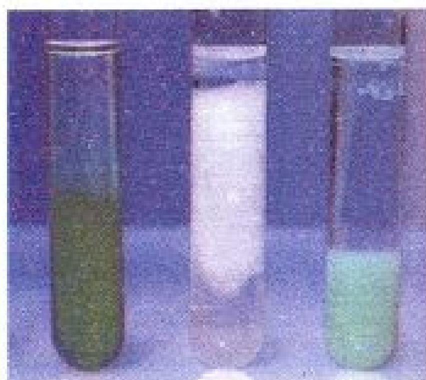
7. Dung dịch chất nào sau đây có pH < 7,0 ?

A. KI ; B. KNO_3 ; C. $FeBr_2$; D. $NaNO_2$.

8. Dung dịch chất nào ở câu 7 có pH > 7,0 ?

9. Viết phương trình hoá học dưới dạng phân tử và ion rút gọn của phản ứng trao đổi ion trong dung dịch để tạo thành từng kết tủa sau (hình 1.10) :

a) $Cr(OH)_3$; b) $Al(OH)_3$; c) $Ni(OH)_2$.



a) b) c)

Hình 1.10

10. Tính nồng độ mol của các ion H^+ và OH^- trong dung dịch $NaNO_2$ 1,0M, biết rằng hằng số phân li bazơ của NO_2^- là $K_b = 2,5.10^{-11}$.

THỰC HÀNH
Tính axit - bazơ. Phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li

- Củng cố các kiến thức về axit - bazơ và điều kiện xảy ra phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li.
- Rèn luyện kĩ năng tiến hành thí nghiệm trong ống nghiệm và với lượng nhỏ hoá chất.

I - NỘI DUNG THÍ NGHIỆM VÀ CÁCH TIẾN HÀNH

Thí nghiệm 1 : Tính axit – bazơ

a) Đặt một mẩu giấy chỉ thị pH lên mặt kính đồng hồ. Nhỏ lên mẩu giấy đó một giọt dung dịch HCl 0,10M. So sánh màu của mẩu giấy với mẫu chuẩn để biết giá trị pH.

b) Làm tương tự như trên, nhưng thay dung dịch HCl lần lượt bằng từng dung dịch sau : NH_4Cl, CH_3COONa, NaOH đều có nồng độ 0,10 mol/l. Giải thích.

Thí nghiệm 2 : Phản ứng trao đổi ion trong dung dịch các chất điện li

a) Cho khoảng 2 ml dung dịch Na_2CO_3 đặc vào ống nghiệm đựng khoảng 2 ml dung dịch $CaCl_2$ đặc. Nhận xét hiện tượng xảy ra.

b) Hoà tan kết tủa thu được ở thí nghiệm (a) bằng dung dịch HCl loãng. Quan sát các hiện tượng xảy ra.

c) Cho vào ống nghiệm khoảng 2 ml dung dịch NaOH loãng. Nhỏ vào đó vài giọt dung dịch phenolphtalein. Nhận xét màu của dung dịch. Nhỏ từ từ dung dịch HCl loãng vào ống nghiệm trên, vừa nhỏ vừa lắc cho đến khi mất màu. Giải thích hiện tượng xảy ra.

d) Điều chế kết tủa $Zn(OH)_2$ bằng các dung dịch $ZnSO_4$ và NaOH. Lấy một ít kết tủa thu được vào ống nghiệm. Thêm từ từ dung dịch NaOH vào cho đến dư. Quan sát các hiện tượng xảy ra.

Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm dưới dạng phân tử và ion rút gọn.

II - VIẾT TƯỜNG TRÌNH

Chương 2

NHÓM NITƠ

- Nhóm nitơ gồm những nguyên tố nào ? Vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn có liên quan như thế nào với cấu tạo nguyên tử và phân tử của chúng ?
- Các đơn chất và hợp chất của nitơ, photpho có những tính chất cơ bản nào ? Dựa trên cơ sở lí thuyết đã học giải thích những tính chất đó như thế nào ?
- Làm thế nào điều chế được nitơ, photpho và một số hợp chất quan trọng của chúng ?

Nhà máy phân đạm Phú Mỹ

KHÁI QUÁT VỀ NHÓM NITƠ

- Biết được nhóm nitơ gồm những nguyên tố nào.
- Biết được tính chất của các nguyên tố trong nhóm liên quan như thế nào với cấu hình electron nguyên tử, bán kính nguyên tử và độ âm điện của các nguyên tố đó.

I - VỊ TRÍ CỦA NHÓM NITƠ TRONG BẢNG TUẦN HOÀN

Nhóm nitơ gồm các nguyên tố : nitơ (N), photpho (P), asen (As), antimon (Sb) và bitmut (Bi). Chúng đều thuộc các nguyên tố p.

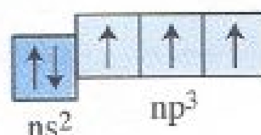
Bảng 2.1. Một số tính chất của các nguyên tố nhóm nitơ

	Nitơ	Photpho	Asen	Antimon	Bitmut
Số hiệu nguyên tử	7	15	33	51	83
Nguyên tử khối	14,01	30,97	74,92	121,75	208,98
Cấu hình electron lớp ngoài cùng	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Bán kính nguyên tử (nm)	0,070	0,110	0,121	0,140	0,146
Độ âm điện	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02
Năng lượng ion hoá thứ nhất (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703

II - TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM NITƠ

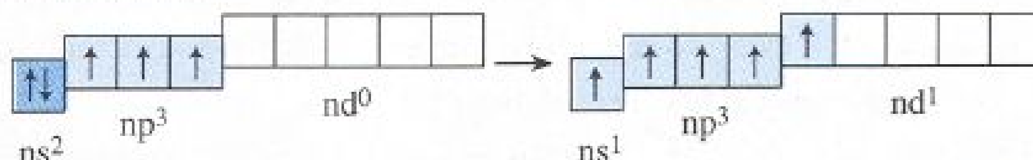
1. Cấu hình electron nguyên tử

Lớp electron ngoài cùng của nguyên tử là ns^2np^3 (có 5 electron)



Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử của các nguyên tố nhóm nitơ có 3 electron độc thân, do đó trong một số hợp chất chúng có hoá trị ba.

Đối với nguyên tử của các nguyên tố P, As, Sb và Bi ở trạng thái kích thích, một electron trong cặp electron của phân lớp ns có thể chuyển sang obitan d trống của phân lớp nd.



Như vậy, ở trạng thái kích thích nguyên tử của các nguyên tố này có 5 electron độc thân nên có thể có hoá trị năm trong các hợp chất.

2. Sự biến đổi tính chất của các đơn chất

a) Tính oxi hoá – khử

Trong các hợp chất, các nguyên tố nhóm nitơ có số oxi hoá cao nhất là +5. Ngoài ra, chúng còn có các số oxi hoá +3 và –3. Riêng nguyên tử nitơ còn có thêm các số oxi hoá +1, +2, +4.

Do có khả năng giảm và tăng số oxi hoá trong các phản ứng hoá học, nên nguyên tử các nguyên tố nhóm nitơ thể hiện tính oxi hoá và tính khử. Khả năng oxi hoá giảm dần từ nitơ đến bitmut, phù hợp với chiều giảm độ âm điện của nguyên tử các nguyên tố trong nhóm.

b) Tính kim loại – phi kim

Đi từ nitơ đến bitmut, tính phi kim của các nguyên tố giảm dần, đồng thời tính kim loại tăng dần. Nitơ, photpho là các phi kim. Asen thể hiện tính phi kim trội hơn tính kim loại. Antimon thể hiện tính kim loại và tính phi kim ở mức độ gần như nhau, còn ở bitmut tính kim loại trội hơn tính phi kim.

3. Sự biến đổi tính chất của các hợp chất

a) Hợp chất với hiđro

Tất cả các nguyên tố nhóm nitơ đều tạo được hợp chất khí với hiđro (hiđrua), có công thức chung là RH_3. Độ bền nhiệt của các hiđrua giảm dần từ NH_3 đến BiH_3. Dung dịch của chúng không có tính axit.

b) Oxit và hiđroxit

Từ nitơ đến bitmut, tính axit của các oxit và hiđroxit tương ứng giảm dần đồng thời tính bazơ của chúng tăng dần. Độ bền của các hợp chất với số oxi hoá +3 tăng, còn độ bền của các hợp chất với số oxi hoá +5 nói chung giảm. Các oxit của nitơ và photpho với số oxi hoá +5 (N_2O_5, P_2O_5) là oxit axit, hiđroxit của chúng là các axit (HNO_3, H_3PO_4). Trong các oxit với số oxi hoá +3 thì As_2O_3 là oxit lưỡng tính, tính axit trội hơn tính bazơ ; Sb_2O_3 là oxit lưỡng tính, tính bazơ trội hơn tính axit, còn Bi_2O_3 là oxit bazơ, tan dễ dàng trong dung dịch axit và hầu như không tan trong dung dịch kiềm.

BÀI TẬP

1. Viết cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố asen, antimon và bitmut ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích.

2. Dựa vào độ âm điện của các nguyên tố, hãy giải thích :

a) Tại sao từ nitơ đến bitmut tính phi kim của các nguyên tố giảm dần ?

b) Tại sao tính phi kim của nitơ yếu hơn so với oxi và càng yếu hơn so với flo ?

3. Nêu một số hợp chất trong đó nitơ và photpho có số oxi hoá –3, +3, +5.

4. Tại sao trong các hợp chất nitơ chỉ có hoá trị tối đa là 4, trong khi đối với các nguyên tố còn lại hoá trị tối đa của chúng là 5 ?

5. Lập các phương trình hoá học sau và cho biết As, Bi và Sb_2O_3 thể hiện tính chất gì ?

a) $As + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + NO_2 + H_2O$

b) $Bi + HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO + H_2O$

c) $Sb_2O_3 + HCl \rightarrow SbCl_3 + H_2O$

d) $Sb_2O_3 + NaOH \rightarrow NaSbO_2 + H_2O$

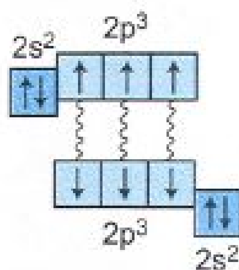
Bài 10

NITƠ

- Hiểu cấu tạo phân tử, các tính chất vật lí và hoá học của nitơ.
- Biết phương pháp điều chế nitơ trong phòng thí nghiệm, trong công nghiệp và ứng dụng của nitơ.

I – CẤU TẠO PHÂN TỬ

Nguyên tử nitơ có cấu hình electron $1s^2 2s^2 2p^3$, phân lớp ngoài cùng có 3 electron độc thân. Hai nguyên tử nitơ liên kết với nhau bằng ba liên kết cộng hoá trị không có cực, tạo thành phân tử N_2.



Công thức electron $:N\vdots\vdots N:$

Công thức cấu tạo $N \equiv N$

II – TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Ở điều kiện thường, nitơ là chất khí không màu, không mùi, không vị, hơi nhẹ hơn không khí, hoá lỏng ở −196°C, hoá rắn ở −210°C. Khí nitơ tan rất ít trong nước (ở điều kiện thường, 1 lít nước hoà tan được 0,015 lít khí nitơ). Nitơ không duy trì sự cháy và sự hô hấp.

III – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Vì có liên kết ba với năng lượng liên kết lớn ($E_{N\equiv N}$ = 946 kJ/mol) nên phân tử nitơ rất bền. Ở nhiệt độ thường, nitơ khá trơ về mặt hoá học nhưng ở nhiệt độ cao nitơ trở nên hoạt động hơn và có thể tác dụng với nhiều chất.

Nguyên tử nitơ có độ âm điện lớn chỉ nhỏ hơn độ âm điện của flo, clo và oxi. Tuỳ thuộc vào chất phản ứng mà nitơ thể hiện tính oxi hoá hay tính khử. Tuy nhiên, tính oxi hoá vẫn trội hơn tính khử.

1. Tính oxi hoá

a) Tác dụng với hiđro

Ở nhiệt độ cao (trên 400°C), áp suất cao và có chất xúc tác, nitơ tác dụng trực tiếp với hiđro tạo ra khí amoniac. Đây là phản ứng thuận nghịch và toả nhiệt.

$$\overset{0}{N}_2 + 3H_2 \underset{xt}{\overset{t^o, P}{\rightleftharpoons}} 2\overset{-3}{N}H_3 \quad ; \quad \Delta H = -92 \text{ kJ}$$

b) Tác dụng với kim loại

- Ở nhiệt độ thường, nitơ chỉ tác dụng với kim loại liti, tạo thành liti nitrua :

$$6Li + \overset{0}{N}_2 \rightarrow 2Li_3\overset{-3}{N}$$

- Ở nhiệt độ cao, nitơ tác dụng với một số kim loại như Ca, Mg, Al,...

$$3Mg + \overset{0}{N}_2 \xrightarrow{t^o} Mg_3\overset{-3}{N}_2 \text{ (magie nitrua)}$$

Trong các phản ứng với hiđro và kim loại, số oxi hoá của nitơ giảm : nitơ thể hiện tính oxi hoá.

2. Tính khử

Ở nhiệt độ khoảng 3000°C (hoặc nhiệt độ của lò hồ quang điện), nitơ kết hợp trực tiếp với oxi tạo ra khí nitơ monooxit (NO) :

$$\overset{0}{N}_2 + O_2 \overset{t^o}{\rightleftharpoons} 2\overset{+2}{N}O \quad ; \quad \Delta H = +180 \text{ kJ}$$

Đây là phản ứng thuận nghịch và thu nhiệt. Ở phản ứng này, số oxi hoá của nitơ tăng, nitơ thể hiện tính khử.

Trong thiên nhiên, khí NO được tạo thành khi có cơn giông (hình 2.1).

Ở điều kiện thường, khí NO không màu kết hợp ngay với oxi trong không khí, tạo ra khí nitơ đioxit (NO_2) màu nâu đỏ.

$$2\overset{+2}{N}O + O_2 \rightarrow 2\overset{+4}{N}O_2$$

Các oxit khác của nitơ như N_2O, N_2O_3, N_2O_5 không điều chế được từ phản ứng trực tiếp giữa nitơ và oxi.

Hình 2.1. Trong cơn giông, sấm sét cung cấp năng lượng cho phản ứng giữa N_2 và O_2 tạo thành NO

IV - TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN VÀ ĐIỀU CHẾ

1. Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên, nitơ tồn tại ở dạng tự do và dạng hợp chất.

• Ở dạng tự do, nitơ chiếm khoảng 80% thể tích của không khí. Nitơ trong tự nhiên là hỗn hợp của hai đồng vị : $^{14}_{7}N$ (99,63%) và $^{15}_{7}N$ (0,37%).

• Ở dạng hợp chất, nitơ có nhiều trong khoáng vật natri nitrat ($NaNO_3$) với tên gọi là *diêm tiêu natri*. Nitơ còn có trong thành phần của protein, axit nucleic,... và nhiều hợp chất hữu cơ khác.

2. Điều chế

a) Trong công nghiệp

Trong công nghiệp, nitơ được sản xuất bằng phương pháp chưng cất phân đoạn không khí lỏng. Sau khi đã loại bỏ CO_2 và hơi nước, không khí được hoá lỏng dưới áp suất cao và nhiệt độ thấp. Nâng dần nhiệt độ không khí lỏng đến -196^oC thì nitơ sôi và được tách khỏi oxi lỏng vì oxi có nhiệt độ sôi cao hơn (-183^oC). Khí nitơ được vận chuyển trong các bình thép, nén dưới áp suất 150 atm.

b) Trong phòng thí nghiệm

Người ta điều chế một lượng nhỏ nitơ tinh khiết bằng cách đun nóng nhẹ dung dịch bão hoà muối amoni nitrit (muối amoni của axit nitrơ) :

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^o} N_2 + 2H_2O$$

Có thể thay muối amoni nitrit kém bền bằng dung dịch bão hoà của muối natri nitrit ($NaNO_2$) và amoni clorua (NH_4Cl) :

$$NH_4Cl + NaNO_2 \xrightarrow{t^o} N_2 + NaCl + 2H_2O$$

V - ỨNG DỤNG

Nguyên tố nitơ là một trong những thành phần dinh dưỡng chính của thực vật. Trong công nghiệp, phần lớn lượng nitơ sản xuất ra được dùng để tổng hợp amoniac, từ đó sản xuất phân đạm, axit nitric,... Nhiều ngành công nghiệp như luyện kim, thực phẩm, điện tử,... sử dụng nitơ làm môi trường trơ. Nitơ lỏng được dùng để bảo quản máu và các mẫu vật sinh học khác.

BÀI TẬP

1. Ion nitrua N^{3-} có cấu hình electron giống cấu hình electron nguyên tử của khí trơ nào, của ion halogenua và của ion kim loại kiềm nào ? Hãy viết cấu hình electron của chúng.

2. Trình bày cấu tạo của phân tử N_2. Vì sao ở điều kiện thường N_2 là một chất trơ ? Ở điều kiện nào N_2 trở nên hoạt động hơn ?

3. Xuất phát từ nhiệt phân li thành nguyên tử (ΔH) của các phân tử cho dưới đây, hãy cho biết ở điều kiện thường chất nào (nitơ, hiđro, oxi, clo) tham gia phản ứng hoá học khó nhất và chất nào dễ nhất ? Vì sao ?

$N_2 \rightarrow 2N$; $\Delta H = +946$ kJ/mol

$H_2 \rightarrow 2H$; $\Delta H = +431,8$ kJ/mol

$O_2 \rightarrow 2O$; $\Delta H = +491$ kJ/mol

$Cl_2 \rightarrow 2Cl$; $\Delta H = +238$ kJ/mol.

4. Nêu những tính chất hoá học đặc trưng của nitơ và dẫn ra những phản ứng hoá học để minh hoạ.

5. Bằng thí nghiệm nào có thể biết được nitơ có lẫn một trong những tạp chất : clo, hiđro clorua, hiđro sunfua ? Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra.

6. Trộn 200,0 ml dung dịch natri nitrit 3,0M với 200,0 ml dung dịch amoni clorua 2,0M rồi đun nóng cho đến khi phản ứng thực hiện xong. Xác định thể tích của khí nitơ sinh ra (đo ở đktc) và nồng độ mol của các muối trong dung dịch sau phản ứng. Giả thiết thể tích của dung dịch biến đổi không đáng kể.

Bài 11

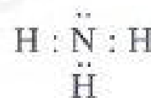
AMONIAC VÀ MUỐI AMONI

- Biết được tính chất vật lí, hoá học của amoniac (NH_3) và muối amoni.
- Biết rõ vai trò quan trọng của amoniac và muối amoni trong đời sống và trong sản xuất.
- Vận dụng nguyên lí chuyển dịch cân bằng để giải thích các điều kiện của phản ứng tổng hợp amoniac từ nitơ và hiđro.

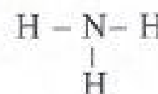
A. AMONIAC

I - CẤU TẠO PHÂN TỬ

Do có ba electron độc thân, nên nguyên tử nitơ trong phân tử amoniac tạo thành ba liên kết cộng hoá trị với ba nguyên tử hiđro.

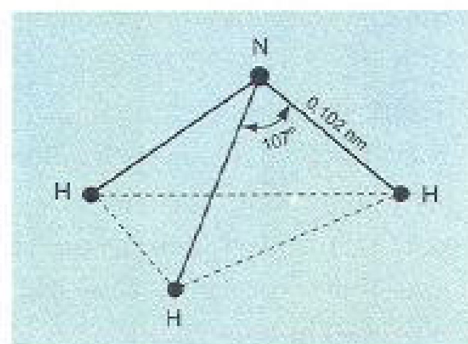


Công thức electron



Công thức cấu tạo

Phân tử NH_3 có cấu tạo hình chóp, với nguyên tử nitơ ở đỉnh, đáy là một tam giác mà đỉnh là ba nguyên tử hiđro (hình 2.2). Ba liên kết N – H đều là liên kết có cực, các cặp electron chung đều lệch về phía nguyên tử nitơ. Do đó, NH_3 là phân tử có cực : ở N có dư điện tích âm, ở các nguyên tử H có dư điện tích dương.

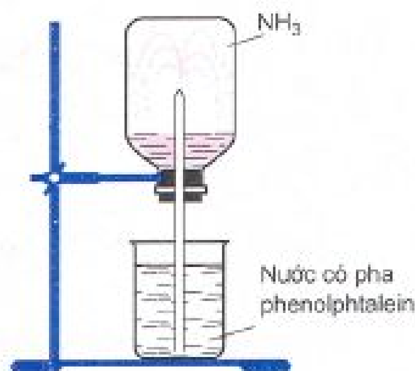


Hình 2.2. Sơ đồ cấu tạo của phân tử amoniac

II - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

- Amoniac là chất khí không màu, mùi khai và sốc, nhẹ hơn không khí nên có thể thu khí NH_3 bằng cách đẩy không khí (úp ngược bình).

• Khí NH_3 tan rất nhiều trong nước : 1 lít nước ở 20°C hoà tan được khoảng 800 lít khí NH_3. Thí nghiệm ở hình 2.3 chứng minh tính tan nhiều của NH_3 trong nước. Do tan nhiều trong nước, áp suất của khí NH_3 trong bình giảm đột ngột, nước trong cốc bị hút vào bình qua ống thuỷ tinh vuốt nhọn, phun thành các tia nước có màu hồng.



Hình 2.3. Thí nghiệm về tính tan nhiều của NH_3 trong nước

• Amoniac tan trong nước tạo thành dung dịch amoniac. Dung dịch amoniac đậm đặc thường có nồng độ 25% ($D = 0,91\ g/cm^3$).

III – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Tính bazơ yếu

a) Tác dụng với nước

Khi tan trong nước, một phần nhỏ các phân tử amoniac kết hợp với ion H^+ của nước, tạo thành ion amoni (NH_4^+) và ion hiđroxit (OH^-) :

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Ion OH^- làm cho dung dịch có tính bazơ, tuy nhiên so với dung dịch kiềm mạnh (thí dụ NaOH) cùng nồng độ, thì nồng độ ion OH^- do NH_3 tạo thành nhỏ hơn nhiều.

Trong dung dịch, amoniac là một bazơ yếu : ở 25°C, hằng số phân li bazơ $K_b = 1,8.10^{-5}$. Dung dịch amoniac làm cho phenolphtalein từ không màu chuyển sang màu hồng, quỳ tím chuyển sang màu xanh. Lợi dụng tính chất này người ta dùng giấy quỳ tím ẩm để nhận ra khí amoniac.

Hình 2.4. Sự tạo thành "khói" amoni clorua

b) Tác dụng với axit

Amoniac (dạng khí cũng như dung dịch) kết hợp dễ dàng với axit tạo thành muối amoni.

Thí dụ : $2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

Khi đặt hai bình mở nút đựng dung dịch HCl đặc và NH_3 đặc gần nhau thì thấy có "khói" màu trắng tạo thành (hình 2.4). "Khói" là những hạt nhỏ li ti của tinh thể muối amoni clorua (NH_4Cl). Muối này được tạo thành do khí amoniac và khí hiđro clorua hoá hợp với nhau :

$$NH_3\ (k) + HCl\ (k) \rightarrow NH_4Cl\ (r)$$

Phản ứng này cũng được sử dụng để nhận ra khí amoniac.

c) Tác dụng với dung dịch muối

Dung dịch amoniac có khả năng làm kết tủa nhiều hiđroxit kim loại khi tác dụng với dung dịch muối của chúng.

Thí dụ :

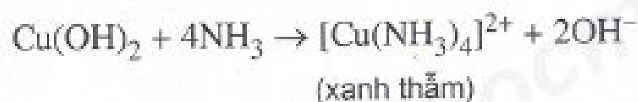
$$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

2. Khả năng tạo phức

Dung dịch amoniac có khả năng hoà tan hiđroxit hay muối ít tan của một số kim loại, tạo thành các dung dịch phức chất.

Thí dụ :

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$



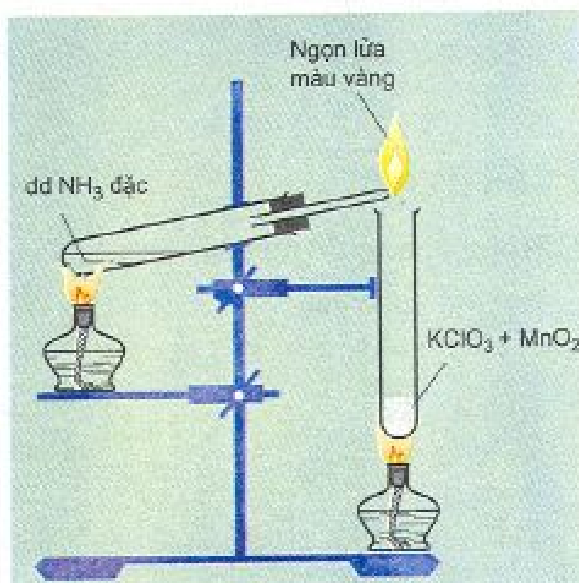
$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

(xanh thẫm)

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Sự tạo thành các ion phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$,... xảy ra do các phân tử amoniac kết hợp với các ion Cu^{2+}, Ag^+,... bằng các liên kết cho – nhận giữa cặp electron chưa sử dụng của nguyên tử nitơ với obitan trống của ion kim loại.



Hình 2.5. Khí amoniac cháy trong khí oxi

3. Tính khử

a) Tác dụng với oxi

Khi đốt trong khí oxi, amoniac cháy với ngọn lửa màu vàng, tạo ra khí nitơ và hơi nước (hình 2.5).

$$4\overset{-3}{N}H_3 + 3O_2 \xrightarrow{t^o} 2\overset{0}{N}_2 + 6H_2O$$

Khi đốt amoniac trong oxi không khí có mặt chất xúc tác thì tạo ra khí NO và nước :

$$\overset{-3}{4NH_3} + 5O_2 \xrightarrow[xt]{t^o} \overset{+2}{4NO} + 6H_2O$$

b) Tác dụng với clo

Dẫn khí NH_3 vào bình chứa khí clo, NH_3 tự bốc cháy tạo ra ngọn lửa có "khói" trắng.

$$\overset{-3}{2NH_3} + 3Cl_2 \rightarrow \overset{0}{N_2} + 6HCl$$

"Khói" trắng là những hạt NH_4Cl sinh ra do khí HCl vừa tạo thành hoá hợp với NH_3.

c) Tác dụng với oxit kim loại

Khi đun nóng, NH_3 có thể khử một số oxit kim loại thành kim loại, chẳng hạn NH_3 khử CuO màu đen tạo ra Cu màu đỏ, nước và khí N_2.

$$\overset{-3}{2NH_3} + 3CuO \xrightarrow{t^o} 3Cu + \overset{0}{N_2} + 3H_2O$$

IV - ỨNG DỤNG

Amoniac được sử dụng để sản xuất axit nitric ; các loại phân đạm như urê ($(NH_2)_2CO$), NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$,... ; điều chế hiđrazin (N_2H_4) làm nhiên liệu cho tên lửa. Amoniac lỏng được dùng làm chất gây lạnh trong máy lạnh.

V - ĐIỀU CHẾ

1. Trong phòng thí nghiệm

Khí amoniac được điều chế bằng cách cho muối amoni tác dụng với chất kiềm khi đun nóng nhẹ.

Thí dụ :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t^o} 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

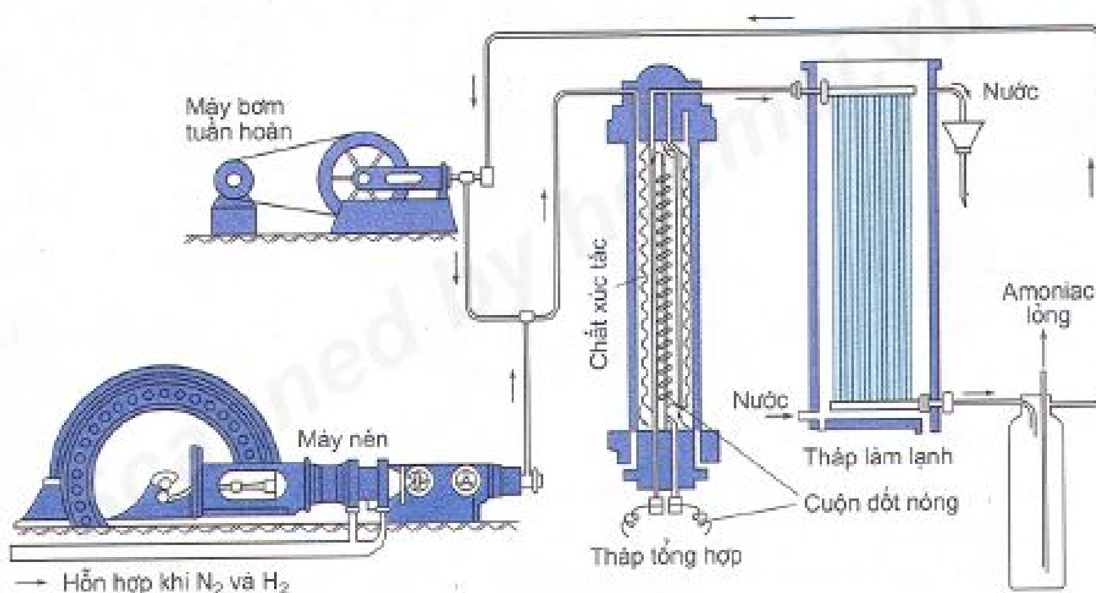
Muốn điều chế nhanh một lượng nhỏ khí amoniac, người ta thường đun nóng dung dịch amoniac đậm đặc. Để làm khô khí, cho khí NH_3 vừa được tạo thành có lẫn hơi nước đi qua bình đựng vôi sống (CaO).

2. Trong công nghiệp

Amoniac được tổng hợp từ khí nitơ và khí hiđro theo phản ứng :

$$N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftarrows 2NH_3(k) \quad ; \quad \Delta H = -92 \text{ kJ}$$

Đây là phản ứng thuận nghịch và toả nhiệt. Theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng Lơ Sa-tơ-li-ê, muốn cho cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành amoniac cần phải hạ nhiệt độ và tăng áp suất. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ thấp quá thì phản ứng xảy ra rất chậm và nếu áp suất cao quá thì đòi hỏi thiết bị cồng kềnh và phức tạp. Trên thực tế, người ta thường thực hiện phản ứng ở nhiệt độ khoảng 450 – 500°C, áp suất khoảng 200 – 300 atm và dùng chất xúc tác là sắt kim loại được trộn thêm Al_2O_3, K_2O,... để làm cho cân bằng nhanh chóng được thiết lập. Ở các điều kiện như trên, hiệu suất chuyển hoá thành NH_3 cũng chỉ đạt tới 20 – 25%.



Hình 2.6. Sơ đồ thiết bị tổng hợp amoniac trong công nghiệp

Hỗn hợp khí N_2 và H_2 (tỉ lệ mol 1 : 3) được nén ở áp suất cao và đưa vào tháp tổng hợp (hình 2.6). Trong tháp này, amoniac được tạo thành ở các điều kiện nhiệt độ, áp suất và chất xúc tác thích hợp đã nêu ở trên. Hỗn hợp khí đi ra từ tháp tổng hợp (gồm có N_2, H_2 và NH_3) được dẫn đến tháp làm lạnh. Ở đây, khí amoniac hoá lỏng và được tách riêng ra, còn hỗn hợp khí N_2 và H_2 chưa phản ứng được đưa trở lại tháp tổng hợp.

B. MUỐI AMONI

I - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

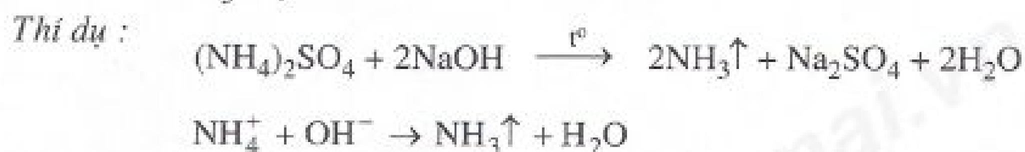
Muối amoni là những chất tinh thể ion, gồm cation amoni (NH_4^+) và anion gốc axit. Tất cả các muối amoni đều dễ tan trong nước và khi tan điện li hoàn toàn thành các ion. Ion NH_4^+ không có màu.

II - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Tác dụng với dung dịch kiềm

Dung dịch đậm đặc của muối amoni tác dụng với dung dịch kiềm khi đun nóng sẽ cho khí NH_3 bay ra.

Thí dụ :



$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \xrightarrow{t^o} 2NH_3\uparrow + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Ion NH_4^+ nhường H^+ cho ion OH^-, vậy trong dung dịch ion NH_4^+ là một axit.

Phản ứng này được sử dụng để nhận biết ion NH_4^+

Ngoài ra, muối amoni còn có thể tham gia phản ứng trao đổi với dung dịch các muối khác.

2. Phản ứng nhiệt phân

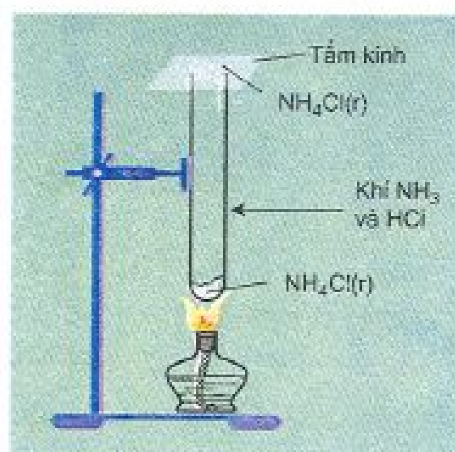
Khi đun nóng, các muối amoni dễ bị nhiệt phân huỷ, tạo ra các sản phẩm khác nhau. Sản phẩm của sự phân huỷ được quyết định chủ yếu bởi bản chất của axit tạo nên muối.

- Muối amoni chứa gốc của axit không có tính oxi hoá khi đun nóng bị phân huỷ thành amoniac.

Thí dụ :

Tinh thể NH_4Cl được đun nóng trong ống nghiệm (hình 2.7) sẽ phân huỷ thành khí NH_3 và khí HCl :

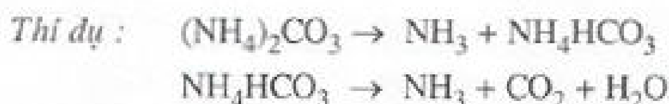
$$NH_4Cl\ (r) \xrightarrow{t^o} NH_3(k) + HCl\ (k)$$



Hình 2.7. Sự phân huỷ của NH_4Cl

Khi bay lên miệng ống nghiệm gặp nhiệt độ thấp hơn, hai khí này hoá hợp với nhau tạo lại tinh thể NH_4Cl màu trắng bám lên thành ống.

Các muối amoni cacbonat và amoni hiđrocacbonat bị phân huỷ chậm ngay ở nhiệt độ thường, giải phóng khí NH_3 và khí CO_2.

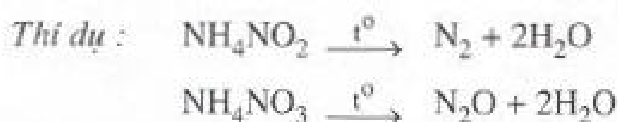


Thí dụ : $(NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_3 + NH_4HCO_3$

$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 + CO_2 + H_2O$

Trong thực tế người ta thường dùng muối NH_4HCO_3 để làm xốp bánh.

• Muối amoni chứa gốc của axit có tính oxi hoá như axit nitrơ, axit nitric khi bị nhiệt phân cho ra N_2, N_2O (đinitơ oxit) và nước.



Thí dụ : $NH_4NO_2 \xrightarrow{t^o} N_2 + 2H_2O$

$NH_4NO_3 \xrightarrow{t^o} N_2O + 2H_2O$

Những phản ứng này được sử dụng để điều chế các khí N_2 và N_2O trong phòng thí nghiệm.

BÀI TẬP

1. Mô tả và giải thích hiện tượng xảy ra trong thí nghiệm chứng minh amoniac tan nhiều trong nước.
2. Có 5 bình đựng riêng biệt 5 chất khí : N_2, O_2, NH_3, Cl_2 và CO_2. Hãy đưa ra một thí nghiệm đơn giản để nhận ra bình đựng khí NH_3.
3. Nêu tính chất hoá học đặc trưng và những ứng dụng của amoniac. Tại sao người ta nói amoniac là một bazơ yếu ?
4. Dung dịch amoniac có thể hoà tan được $Zn(OH)_2$ là do
   A. $Zn(OH)_2$ là hiđroxit lưỡng tính.
   B. $Zn(OH)_2$ là một bazơ ít tan.
   C. $Zn(OH)_2$ có khả năng tạo thành phức chất tan, tương tự như $Cu(OH)_2$.
   D. NH_3 là một hợp chất có cực và là một bazơ yếu.
5. Viết phương trình hoá học của các phản ứng thực hiện sơ đồ chuyển hoá sau :

Khí A $\xrightarrow{+H_2O}$ dung dịch A $\xrightarrow{+HCl}$ B $\xrightarrow{+NaOH}$ Khí A $\xrightarrow{+HNO_3}$ C $\xrightarrow{nung}$ D + H_2O

6. Cho cân bằng hoá học :

$N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftarrows 2NH_3(k)$; $\Delta H = -92$ kJ

Cân bằng trên sẽ chuyển dịch theo chiều nào (có giải thích) khi :

a) tăng nhiệt độ ;

b) hoá lỏng amoniac để tách amoniac ra khỏi hỗn hợp phản ứng ;

c) giảm thể tích của hệ phản ứng.

7. Có thể phân biệt muối amoni với các muối khác bằng cách cho nó tác dụng với dung dịch kiềm, vì khi đó

A. thoát ra một chất khí màu lục nhạt.

B. thoát ra một chất khí không màu, mùi khai, làm xanh giấy quỳ tím ẩm.

C. thoát ra một chất khí màu nâu đỏ, làm xanh giấy quỳ tím ẩm.

D. thoát ra chất khí không màu, không mùi.

8*. Người ta có thể sản xuất amoniac để điều chế urê bằng cách chuyển hoá có xúc tác một hỗn hợp gồm không khí, hơi nước và khí metan (thành phần chính của khí thiên nhiên).

Phản ứng điều chế H_2 và CO_2 : $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ (1)

Phản ứng thu N_2 (từ không khí) và CO_2 : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (2)

Phản ứng tổng hợp NH_3 : $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

Để sản xuất khí amoniac, nếu lấy 841,7 m^3 không khí (chứa 21,03% O_2, 78,02% N_2, còn lại là khí hiếm), thì cần phải lấy bao nhiêu m^3 khí metan và bao nhiêu m^3 hơi nước để có đủ lượng N_2 và H_2 theo tỉ lệ 1 : 3 về thể tích dùng cho phản ứng tổng hợp amoniac. Giả thiết các phản ứng (1) và (2) đều xảy ra hoàn toàn và các thể tích khí được đo ở cùng điều kiện.

AXIT NITRIC VÀ MUỐI NITRAT

- Biết cấu tạo phân tử, tính chất vật lí và hiểu tính chất hoá học của axit nitric và muối nitrat.
- Biết phương pháp điều chế axit nitric trong phòng thí nghiệm và sản xuất axit nitric trong công nghiệp.
- Rèn luyện kĩ năng viết phương trình hoá học của phản ứng oxi hoá - khử.

A. AXIT NITRIC

I - CẤU TẠO PHÂN TỬ

Axit nitric (HNO_3) có công thức cấu tạo : $H - O - N\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$

Trong hợp chất HNO_3, nguyên tố nitơ có số oxi hoá cao nhất là +5

II - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

- Axit nitric tinh khiết là chất lỏng không màu, bốc khói mạnh trong không khí ẩm, D = 1,53 g/cm^3, sôi ở 86°C. Axit nitric tinh khiết kém bền, ngay ở điều kiện thường khi có ánh sáng bị phân huỷ một phần giải phóng khí nitơ đioxit (NO_2). Khí này tan trong dung dịch axit, làm cho dung dịch có màu vàng.
- Axit nitric tan trong nước theo bất kì tỉ lệ nào. Trong phòng thí nghiệm thường có loại axit đặc nồng độ 68%, D = 1,40 g/cm^3.

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Tính axit

Axit nitric là một trong số các axit mạnh, trong dung dịch loãng nó phân li hoàn toàn thành H^+ và NO_3^-.

Dung dịch HNO_3 làm đỏ quỳ tím, tác dụng với oxit bazơ, bazơ và muối của axit yếu hơn tạo ra muối nitrat. *Thí dụ :*

$$CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

2. Tính oxi hoá

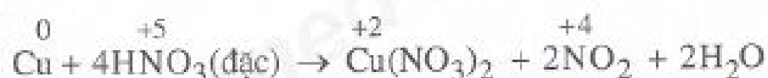
Axit nitric là một trong những axit có tính oxi hoá mạnh. Tuỳ thuộc vào nồng độ của axit và bản chất của chất khử mà HNO_3 có thể bị khử đến một số sản phẩm khác nhau của nitơ.

a) Với kim loại

Trong dung dịch HNO_3, ion NO_3^- có khả năng oxi hoá mạnh hơn ion H^+, nên HNO_3 oxi hoá được hầu hết các kim loại, kể cả các kim loại có tính khử yếu như Cu, Ag,..., trừ Au và Pt. Khi đó, kim loại bị oxi hoá đến mức oxi hoá cao nhất và tạo ra muối nitrat.

Hình 2.8. *Phản ứng của Cu với HNO_3 đặc tạo ra khí NO_2 màu nâu đỏ*

Khi tác dụng với kim loại có tính khử yếu như Cu, Pb, Ag,... HNO_3 đặc bị khử đến NO_2 (hình 2.8), còn HNO_3 loãng bị khử đến NO. *Thí dụ :*



$$\overset{0}{Cu} + 4H\overset{+5}{N}O_3(\text{đặc}) \rightarrow \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O$$

$$3\overset{0}{Cu} + 8H\overset{+5}{N}O_3(\text{loãng}) \rightarrow 3\overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{N}O + 4H_2O$$

Khi tác dụng với những kim loại có tính khử mạnh như Mg, Zn, Al,... HNO_3 loãng có thể bị khử đến $\overset{+1}{N}_2O$, $\overset{0}{N}_2$, hoặc $\overset{-3}{N}H_4NO_3$. *Thí dụ :*

$$8\overset{0}{Al} + 30H\overset{+5}{N}O_3(\text{loãng}) \rightarrow 8\overset{+3}{Al}(NO_3)_3 + 3\overset{+1}{N}_2O + 15H_2O$$

$$4\overset{0}{Zn} + 10H\overset{+5}{N}O_3(\text{rất loãng}) \rightarrow 4\overset{+2}{Zn}(NO_3)_2 + \overset{-3}{N}H_4NO_3 + 3H_2O$$

Fe, Al bị thụ động hoá trong dung dịch HNO_3 đặc, nguội vì tạo nên một màng oxit bền trên bề mặt các kim loại này, bảo vệ cho kim loại không tác dụng với axit nitric và những axit khác mà trước đó chúng tác dụng dễ dàng.

b) Với phi kim

Khi đun nóng, axit nitric đặc có thể oxi hoá được nhiều phi kim như C, S, P,... Khi đó, các phi kim bị oxi hoá đến mức oxi hoá cao nhất, còn HNO_3 bị khử đến NO_2 hoặc NO tuỳ theo nồng độ của axit.

Thí dụ :

$$\overset{0}{S} + 6H\overset{+5}{N}O_3 \text{ (đặc)} \rightarrow H_2\overset{+6}{S}O_4 + 6\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O$$

c) Với hợp chất

Khi đun nóng, axit nitric có thể oxi hoá được nhiều hợp chất như H_2S, HI, SO_2, FeO, muối sắt (II),...

Thí dụ :

$$3H_2\overset{-2}{S} + 2H\overset{+5}{N}O_3 \text{ (loãng)} \rightarrow 3\overset{0}{S} + 2\overset{+2}{N}O + 4H_2O$$

Nhiều chất hữu cơ bị phá huỷ hoặc bốc cháy khi tiếp xúc với axit HNO_3 đặc.

IV - ỨNG DỤNG

Axit HNO_3 là một trong những hoá chất cơ bản quan trọng. Phần lớn axit HNO_3 sản xuất trong công nghiệp được dùng để điều chế phân đạm NH_4NO_3,... Axit HNO_3 còn được dùng để sản xuất thuốc nổ (thí dụ trinitrotoluen (TNT),...), thuốc nhuộm, dược phẩm,...

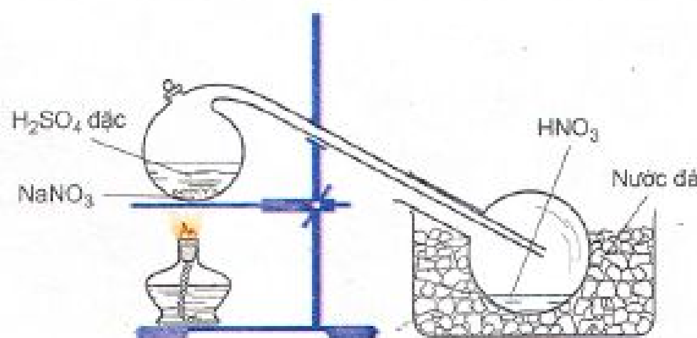
V - ĐIỀU CHẾ

1. Trong phòng thí nghiệm

Axit HNO_3 được điều chế bằng cách cho natri nitrat hoặc kali nitrat rắn tác dụng với axit H_2SO_4 đặc, nóng :

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + NaHSO_4$$

Hơi axit HNO_3 thoát ra được dẫn vào bình, được làm lạnh và ngưng tụ ở đó (hình 2.9). Phương pháp này chỉ được dùng để điều chế một lượng nhỏ axit HNO_3 bốc khói.



Hình 2.9. Điều chế HNO_3 trong phòng thí nghiệm

2. Trong công nghiệp

Axit HNO_3 được sản xuất từ amoniac. Quá trình sản xuất gồm ba giai đoạn :

• Oxi hoá khí amoniac bằng oxi không khí ở nhiệt độ 850 – 900° C, có mặt chất xúc tác là platin :

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[Pt]{t^o} 4NO + 6H_2O \ ; \ \Delta H = -907 \text{ kJ}$$

Phản ứng này toả nhiệt và xảy ra gần như hoàn toàn.

• Oxi hoá NO thành NO_2. Hỗn hợp chứa NO được làm nguội và cho hoá hợp với oxi không khí tạo thành khí nitơ đioxit :

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

• Chuyển hoá NO_2 thành HNO_3. Cho hỗn hợp nitơ đioxit vừa tạo thành và oxi tác dụng với nước, sẽ thu được dung dịch axit nitric :

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3$$

Dung dịch HNO_3 thu được thường có nồng độ từ 52% đến 68%. Để có axit nitric với nồng độ cao hơn 68%, người ta chưng cất dung dịch HNO_3 này với H_2SO_4 đậm đặc trong các thiết bị đặc biệt.

B. MUỐI NITRAT

Muối nitrat là muối của axit nitric, *thí dụ :* natri nitrat ($NaNO_3$), đồng(II) nitrat ($Cu(NO_3)_2$),...

I - TÍNH CHẤT CỦA MUỐI NITRAT

1. Tính chất vật lí

Tất cả các muối nitrat đều tan nhiều trong nước và là chất điện li mạnh. Trong dung dịch, chúng phân li hoàn toàn thành các ion. Ion NO_3^- không có màu, nên màu của một số muối nitrat là do màu của cation kim loại trong muối tạo nên.

Thí dụ $Cu(NO_3)_2$ có màu xanh.

Một số muối nitrat như $NaNO_3$, NH_4NO_3,... hấp thụ hơi nước trong không khí nên dễ bị chảy rữa.

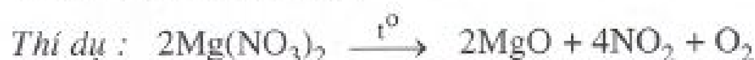
2. Tính chất hoá học

Các muối nitrat dễ bị nhiệt phân huỷ. Độ bền nhiệt của muối nitrat phụ thuộc vào bản chất của cation tạo muối.

• Muối nitrat của các kim loại hoạt động mạnh (kali, natri,...) bị phân huỷ thành muối nitrit và oxi :

Thí dụ : $2KNO_3 \xrightarrow{t^o} 2KNO_2 + O_2$

• Muối nitrat của magie, kẽm, sắt, chì, đồng,... bị phân huỷ thành oxit kim loại tương ứng, NO_2 và O_2 :



Thí dụ : $2Mg(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} 2MgO + 4NO_2 + O_2$

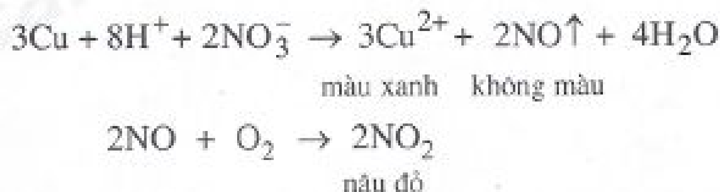
• Muối nitrat của bạc, vàng, thuỷ ngân,... bị phân huỷ thành kim loại tương ứng, khí NO_2 và O_2.

Thí dụ : $2AgNO_3 \xrightarrow{t^o} 2Ag + 2NO_2 + O_2$

Ở nhiệt độ cao, muối nitrat phân huỷ ra oxi nên chúng là các chất oxi hoá mạnh. Khi cho than nóng đỏ vào muối kali nitrat nóng chảy, than bùng cháy. Hỗn hợp muối nitrat nóng chảy với chất hữu cơ dễ bắt cháy và cháy mạnh.

3. Nhận biết ion nitrat

Trong môi trường trung tính, ion NO_3^- không có tính oxi hoá. Khi có mặt ion H^+, ion NO_3^- thể hiện tính oxi hoá giống như HNO_3. Vì vậy để nhận ra ion NO_3^- người ta đun nóng nhẹ dung dịch chứa NO_3^- với đồng kim loại và H_2SO_4 loãng :



$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow \underset{\text{màu xanh}}{3Cu^{2+}} + \underset{\text{không màu}}{2NO\uparrow} + 4H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightarrow \underset{\text{nâu đỏ}}{2NO_2}$$

Phản ứng tạo dung dịch màu xanh và khí màu nâu đỏ thoát ra.

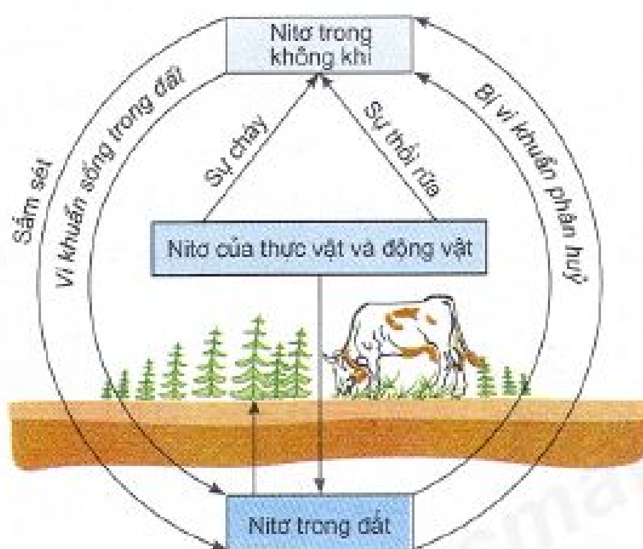
II - ỨNG DỤNG CỦA MUỐI NITRAT

Các muối nitrat được sử dụng chủ yếu để làm phân bón hoá học (phân đạm) trong nông nghiệp, *thí dụ :* NH_4NO_3, $NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$.

Kali nitrat còn được sử dụng để chế thuốc nổ đen (thuốc nổ có khói). Thuốc nổ đen chứa 75% KNO_3, 10% S và 15% C.

C. CHU TRÌNH CỦA NITƠ TRONG TỰ NHIÊN

Nguyên tố nitơ rất cần cho sự sống trên Trái Đất. Trong tự nhiên luôn luôn diễn ra các quá trình chuyển hoá nitơ từ dạng này sang dạng khác theo một chu trình tuần hoàn khép kín (hình 2.10).



Hình 2.10. Chu trình của nitơ trong tự nhiên

1. Cây xanh đồng hoá nitơ chủ yếu ở dạng muối nitrat và muối amoni, chuyển hoá thành protein thực vật. Động vật đồng hoá protein thực vật, tạo ra protein động vật. Các chất hữu cơ do động vật bài tiết ra (phân, nước tiểu,...) cũng như xác động vật lại chuyển thành hợp chất hữu cơ chứa nitơ. Nhờ những loại vi khuẩn khác nhau có trong đất, một phần các hợp chất này chuyển hoá thành amoniac, rồi thành muối nitrat, phần còn lại thoát ra ở dạng nitơ tự do bay vào khí quyển. Khi các chất hữu cơ (than gỗ, than đá, than bùn,...) bị đốt cháy, nitơ tự do cũng được thoát ra.

2. Trên thực tế, có một số quá trình tự nhiên cho phép bù lại một phần lượng nitơ bị mất.

- Trong mưa giông, khi có sự phóng điện do sấm sét một phần nitơ tự do trong khí quyển kết hợp với oxi tạo thành khí NO, rồi chuyển hoá thành HNO_3 và theo nước mưa thấm vào đất. HNO_3 chuyển thành muối nitrat khi kết hợp với muối cacbonat, *thí dụ* canxi cacbonat có trong đất.
- Một số loại vi khuẩn, đặc biệt là các vi khuẩn cố định đạm sống ở rễ cây họ đậu có khả năng hấp thụ nitơ từ khí quyển và chuyển hoá thành các hợp chất chứa nitơ.

3. Để tăng năng suất mùa màng, lượng nitơ chuyển từ khí quyển vào đất vẫn không thể đủ. Người ta ước tính lượng nitrat tái sinh tự nhiên chỉ bằng một nửa lượng nitrat bị hấp thụ. Do đó, cần phải bón vào đất những hợp chất chứa nitơ dưới dạng các loại phân bón hữu cơ và vô cơ.

BÀI TẬP

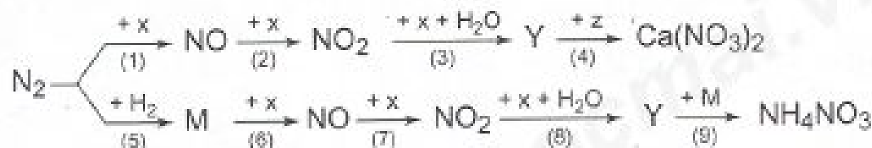
1. Viết công thức electron và công thức cấu tạo của axit nitric và cho biết nguyên tố nitơ có số oxi hoá là bao nhiêu.
2. Lập phương trình hoá học của các phản ứng sau đây :

   a) $Fe + HNO_3$(đặc,nóng) $\rightarrow NO_2\uparrow + ...$

   b) $Fe + HNO_3$(loãng) $\rightarrow NO\uparrow + ...$

   c) $Ag + HNO_3$(đặc) $\rightarrow NO_2\uparrow + ...$

   d) $P + HNO_3$(đặc) $\rightarrow NO_2\uparrow + H_3PO_4 + ...$
3. Sơ đồ phản ứng sau đây cho thấy rõ vai trò của thiên nhiên và con người trong việc chuyển nitơ từ khí quyển vào trong đất, cung cấp nguồn phân đạm cho cây cối :



   Hãy viết phương trình hoá học của các phản ứng trong sơ đồ chuyển hoá trên.
4. Hợp chất nào sau đây của nitơ không được tạo ra khi cho HNO_3 tác dụng với kim loại ?

   A. NO ;　　B. NH_4NO_3 ;　　C. NO_2 ;　　D. N_2O_5.
5. Tại sao khi điều chế axit nitric bốc khói phải sử dụng H_2SO_4 đặc và $NaNO_3$ ở dạng rắn ?
6. Phản ứng giữa HNO_3 với FeO tạo ra khí NO. Tổng các hệ số trong phương trình của phản ứng oxi - hoá khử này bằng :

   A. 22.　　B. 20.　　C. 16.　　D. 12.
7. Cho 13,5 g nhôm tác dụng vừa đủ với 2,2 lít dung dịch HNO_3, phản ứng tạo ra muối nhôm và một hỗn hợp khí gồm NO và N_2O. Tính nồng độ mol của dung dịch HNO_3. Biết rằng tỉ khối của hỗn hợp khí đối với hiđro bằng 19,2.
8.* Đốt cháy hoàn toàn 4,4 g một sunfua kim loại có công thức MS (kim loại M có các số oxi hoá +2 và +3 trong các hợp chất) trong lượng dư oxi. Chất rắn thu được sau phản ứng được hoà tan trong một lượng vừa đủ dung dịch HNO_3 37,8%. Nồng độ phần trăm của muối trong dung dịch thu được là 41,7%.

   a) Xác định công thức của sunfua kim loại.

   b) Tính khối lượng dung dịch HNO_3 đã dùng.

LUYỆN TẬP
Tính chất của nitơ và hợp chất của nitơ

- Nắm vững cấu tạo phân tử của N_2, NH_3, HNO_3, các tính chất hoá học cơ bản của đơn chất nitơ và của một số hợp chất : amoniac, muối amoni, axit nitric, muối nitrat.
- Biết cách nhận biết sự có mặt của nitơ, amoniac, ion amoni, ion nitrat ; các phương pháp điều chế nitơ và một số hợp chất của nitơ.
- Rèn luyện kĩ năng viết phương trình hoá học của các phản ứng, đặc biệt là phản ứng oxi hoá – khử, giải các bài toán hoá học.

I – KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

1. Đơn chất nitơ

- Cấu hình electron nguyên tử : $1s^22s^22p^3$, nguyên tử có 3 electron độc thân. Các số oxi hoá : –3, 0, +1, +2, +3, +4, +5.
- Phân tử N_2 chứa liên kết ba bền vững ($N \equiv N$) nên nitơ khá trơ ở điều kiện thường.

2. Hợp chất của nitơ

a) Amoniac

Amoniac là chất khí tan rất nhiều trong nước.

- *Tính bazơ yếu :*

– Phản ứng với nước : $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

– Phản ứng với axit : $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

– Phản ứng với muối : $Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

- *Khả năng tạo phức chất tan :* $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$
- *Tính khử :* $2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^o} N_2 + 3Cu + 3H_2O$

b) Muối amoni

- Dễ tan trong nước, là chất điện li mạnh.
- Trong dung dịch, ion NH_4^+ là axit yếu : $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$
- Tác dụng với dung dịch kiềm tạo ra khí amoniac.
- Dễ bị nhiệt phân huỷ.

c) Axit nitric

- *Là axit mạnh.*
- *Là chất oxi hoá mạnh.*

– HNO_3 oxi hoá được hầu hết các kim loại. Sản phẩm của phản ứng có thể là $\overset{+4}{N}O_2, \overset{+2}{N}O, \overset{+1}{N_2}O, \overset{0}{N_2}, \overset{-3}{N}H_4NO_3$, tuỳ thuộc nồng độ của axit và tính khử mạnh hay yếu của kim loại.

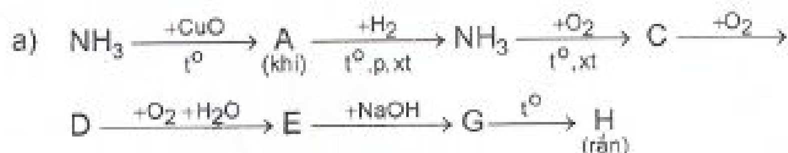
– HNO_3 đặc oxi hoá được nhiều phi kim và các hợp chất có tính khử.

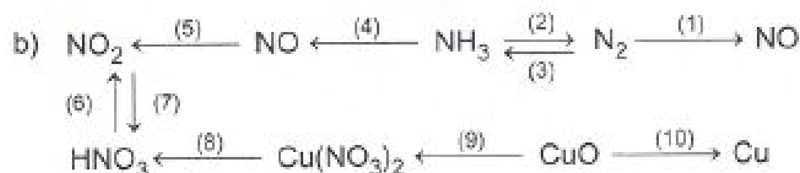
d) Muối nitrat

- Dễ tan trong nước, là chất điện li mạnh.
- Dễ bị nhiệt phân huỷ.
- Nhận biết ion NO_3^- bằng phản ứng với Cu kim loại và H_2SO_4 loãng.

II - BÀI TẬP

1. Viết các phương trình hoá học để thực hiện các sơ đồ chuyển hoá sau :

a) 

b) 

2. Chất khí A có mùi khai, phản ứng với khí clo theo các cách khác nhau sau đây, tuỳ theo điều kiện phản ứng.

a) Trong trường hợp dư khí A thì xảy ra phản ứng sinh ra chất rắn C và khí D :

$$8A + 3Cl_2 \rightarrow 6C + D$$

b) Trong trường hợp dư khí clo thì phản ứng sinh ra khí D và khí E :

$$2A + 3Cl_2 \rightarrow D + 6E$$

Chất rắn C màu trắng, khi đốt nóng bị phân huỷ thuận nghịch, biến thành chất A và chất E. Khối lượng riêng của khí D là 1,25 g/*l* (đktc).

Hãy xác định các chất A, C, D, E và viết phương trình hoá học của các phản ứng.

3. Hãy chọn đáp án đúng trong các trường hợp sau :

a) Phản ứng giữa kim loại magie với axit nitric đặc giả thiết chỉ tạo ra đinitơ oxit. Tổng các hệ số trong phương trình hoá học bằng

A. 10 ; B. 18 ; C. 24 ; D. 20.

b) Phản ứng giữa kim loại Cu với axit nitric loãng giả thiết chỉ tạo ra nitơ monooxit. Tổng các hệ số trong phương trình hoá học bằng

A. 10 ; B. 18 ; C. 24 ; D. 20.

4. Trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các dung dịch sau : NH_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, Na_2SO_4. Viết các phương trình hoá học.

5. Trong quá trình tổng hợp amoniac, áp suất trong bình phản ứng giảm đi 10,0% so với áp suất lúc đầu. Biết nhiệt độ của bình phản ứng được giữ không đổi trước và sau phản ứng. Hãy xác định thành phần phần trăm thể tích của hỗn hợp khí thu được sau phản ứng, nếu trong hỗn hợp đầu lượng nitơ và hiđro được lấy đúng theo hệ số tỉ lượng.

Bài 14

PHOTPHO

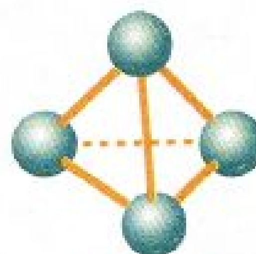
- Biết cấu tạo phân tử, các dạng thù hình và hiểu tính chất hoá học của photpho.
- Biết một số dạng tồn tại của photpho trong tự nhiên, phương pháp điều chế và ứng dụng của photpho trong đời sống và sản xuất.

I - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Đơn chất photpho có thể tồn tại ở một số dạng thù hình, trong đó quan trọng nhất là photpho trắng và photpho đỏ.

1. Photpho trắng

• Photpho trắng là chất rắn trong suốt, màu trắng hoặc vàng nhạt, trông giống như sáp, có cấu trúc mạng tinh thể phân tử : ở các nút mạng là các phân tử hình tứ diện P_4 (hình 2.11). Các phân tử P_4 liên kết với nhau bằng lực tương tác yếu. Do đó, photpho trắng mềm, dễ nóng chảy ($t_{nc} = 44,1^oC$).



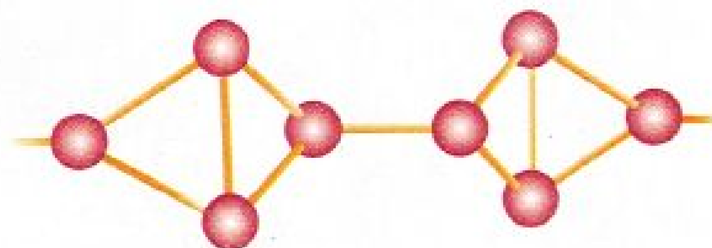
Hình 2.11. Mô hình phân tử P_4

• Photpho trắng không tan trong nước, nhưng tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như benzen, cacbon disunfua, ete,... ; rất độc, gây bỏng nặng khi rơi vào da.

• Photpho trắng bốc cháy trong không khí ở nhiệt độ trên 40^oC, nên được bảo quản bằng cách ngâm trong nước. Ở nhiệt độ thường, photpho trắng phát quang màu lục nhạt trong bóng tối. Khi đun nóng đến nhiệt độ 250^oC không có không khí, photpho trắng chuyển dần thành photpho đỏ là dạng bền hơn.

2. Photpho đỏ

• Photpho đỏ là chất bột màu đỏ có cấu trúc polime (hình 2.12) nên khó nóng chảy và khó bay hơi hơn photpho trắng.



Hình 2.12. Cấu trúc polime của photpho đỏ

• Photpho đỏ không tan trong các dung môi thông thường, dễ hút ẩm và chảy rữa, bền trong không khí ở nhiệt độ thường và không phát quang trong bóng tối. Nó chỉ bốc cháy ở nhiệt độ trên 250°C. Khi đun nóng không có không khí, photpho đỏ chuyển thành hơi, khi làm lạnh thì hơi của nó ngưng tụ lại thành photpho trắng. Trong phòng thí nghiệm, người ta thường sử dụng photpho đỏ.

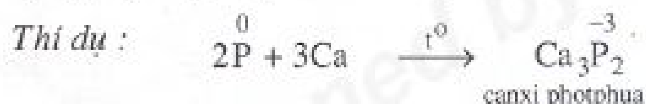
II - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Do liên kết trong phân tử photpho kém bền hơn trong phân tử nitơ nên ở điều kiện thường photpho hoạt động hoá học mạnh hơn nitơ, mặc dù độ âm điện của photpho (2,19) nhỏ hơn của nitơ (3,04).

Trong hai dạng thù hình, photpho trắng hoạt động hơn photpho đỏ. Để đơn giản, trong các phản ứng hoá học người ta viết phân tử photpho dưới dạng một nguyên tử P. Khi tham gia phản ứng hoá học, số oxi hoá của photpho có thể tăng từ 0 đến +3 hoặc +5, có thể giảm từ 0 đến –3, nên photpho thể hiện tính khử và tính oxi hoá.

1. Tính oxi hoá

Photpho chỉ thể hiện rõ rệt tính oxi hoá khi tác dụng với một số kim loại hoạt động, tạo ra photphua kim loại.



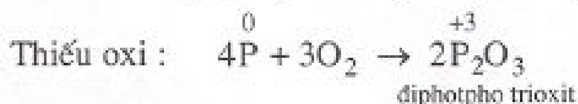
Thí dụ : $2\overset{0}{P} + 3Ca \xrightarrow{t^o} Ca_3\overset{-3}{P_2}$ (canxi photphua)

2. Tính khử

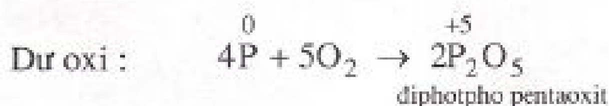
Photpho thể hiện tính khử khi tác dụng với các phi kim hoạt động như oxi, halogen, lưu huỳnh,... cũng như với các chất oxi hoá mạnh khác.

a) Tác dụng với oxi

Khi đốt nóng, photpho cháy trong không khí tạo ra các oxit của photpho :



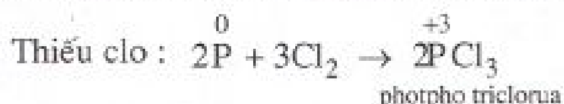
Thiếu oxi : $4\overset{0}{P} + 3O_2 \rightarrow 2\overset{+3}{P_2}O_3$ (điphotpho trioxit)



Dư oxi : $4\overset{0}{P} + 5O_2 \rightarrow 2\overset{+5}{P_2}O_5$ (điphotpho pentaoxit)

b) Tác dụng với clo

Khi cho clo đi qua photpho nóng chảy, sẽ thu được các hợp chất photpho clorua



Thiếu clo : $2\overset{0}{P} + 3Cl_2 \rightarrow 2\overset{+3}{P}Cl_3$ (photpho triclorua)

Dư clo : $2\overset{0}{P} + 5Cl_2 \rightarrow 2\overset{+5}{P}Cl_5$ (photpho pentaclorua)

c) Tác dụng với các hợp chất

Photpho tác dụng dễ dàng với các hợp chất có tính oxi hoá mạnh như HNO_3 đặc, $KClO_3$, KNO_3, $K_2Cr_2O_7$,...

Thí dụ : $6P + 5KClO_3 \xrightarrow{t^o} 3P_2O_5 + 5KCl$

III - ỨNG DỤNG

Phần lớn photpho sản xuất ra được dùng để sản xuất axit photphoric, phần còn lại chủ yếu dùng trong sản xuất diêm.

Ngoài ra, photpho còn được dùng vào mục đích quân sự : sản xuất bom, đạn cháy, đạn khói,...

IV - TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN. ĐIỀU CHẾ

1. Trong tự nhiên không gặp photpho ở trạng thái tự do vì nó khá hoạt động về mặt hoá học. Phần lớn photpho trong vỏ Trái Đất nằm ở dạng muối của axit photphoric. Hai khoáng vật chính của photpho là apatit $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$ và photphorit $Ca_3(PO_4)_2$ (hình 2.13).

a)

b)

Hình 2.13. Một số khoáng vật của photpho
a) apatit ; b) photphorit

Nước ta có mỏ apatit lớn ở Lào Cai, một số mỏ photphorit ở Thái Nguyên, Thanh Hoá. Ngoài ra, photpho còn có trong protein thực vật (hạt, quả,...) ; trong xương, răng, bắp thịt, tế bào não,... của người và động vật.

2. Trong công nghiệp, photpho được sản xuất bằng cách nung hỗn hợp quặng photphorit, cát và than cốc ở 1200°C trong lò điện :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \xrightarrow{t^o} 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

Hơi photpho thoát ra được ngưng tụ khi làm lạnh, thu được photpho trắng ở dạng rắn.

BÀI TẬP

Hình 2.14. Thí nghiệm chứng minh khả năng bốc cháy khác nhau của P trắng và P đỏ

1. Tại sao photpho trắng và photpho đỏ lại khác nhau về tính chất vật lí ? Trong điều kiện nào thì photpho trắng chuyển thành photpho đỏ và ngược lại ?

2. Dựa vào hình 2.14, hãy mô tả thí nghiệm về khả năng bốc cháy khác nhau của photpho trắng và photpho đỏ, cho biết dạng thù hình nào của photpho hoạt động hơn.

3. Viết các phương trình hoá học thực hiện sơ đồ chuyển hoá sau :

$$Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow[1200^oC]{+SiO_2+C} A \xrightarrow[t^o]{+Ca} B \xrightarrow{+HCl} C \xrightarrow[t^o]{+O_2} D.$$

4. Magie photphua có công thức là

A. $Mg_2P_2O_7$. B. Mg_2P_3. C. Mg_3P_2. D. $Mg_3(PO_4)_2$.

5. Để trung hoà hoàn toàn dung dịch thu được khi thuỷ phân 4,54 g photpho trihalogenua cần dùng 55 ml dung dịch natri hiđroxit 3M. Xác định công thức của photpho trihalogenua đó, biết rằng phản ứng thuỷ phân tạo ra hai axit, trong đó có axit H_3PO_3 là axit hai nấc.

6. Đốt cháy hoàn toàn 6,2 g photpho trong oxi dư. Cho sản phẩm tạo thành tác dụng vừa đủ với dung dịch NaOH 32,0%, tạo ra muối Na_2HPO_4

a) Viết các phương trình hoá học.

b) Tính khối lượng dung dịch NaOH đã dùng.

c) Tính nồng độ phần trăm của muối trong dung dịch thu được.

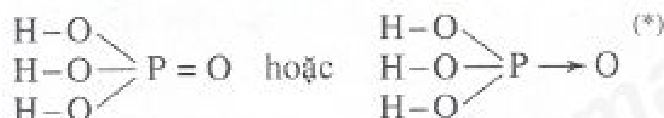
AXIT PHOTPHORIC VÀ MUỐI PHOTPHAT

- Biết cấu tạo phân tử, tính chất vật lí và tính chất hoá học của axit photphoric ; biết tính chất của các muối photphat và cách nhận biết ion photphat.
- Biết những ứng dụng và phương pháp điều chế axit photphoric.

I - AXIT PHOTPHORIC

1. Cấu tạo phân tử

Axit photphoric (H_3PO_4) có công thức cấu tạo :



Trong hợp chất H_3PO_4, photpho có số oxi hoá cao nhất là +5.

2. Tính chất vật lí

Axit photphoric, còn gọi là axit orthophotphoric (H_3PO_4) là chất rắn dạng tinh thể, trong suốt, không màu, nóng chảy ở 42,5°C, rất háo nước nên dễ chảy rữa, tan trong nước theo bất kì tỉ lệ nào. Axit photphoric thường dùng là dung dịch đặc, sánh, có nồng độ 85%.

3. Tính chất hoá học

a) Tính oxi hoá - khử

Khác với nitơ, *photpho ở mức oxi hoá +5 bền hơn*. Do vậy, axit photphoric khó bị khử, không có tính oxi hoá như axit nitric.

b) Tác dụng bởi nhiệt

Khi đun nóng đến khoảng 200 – 250°C, axit photphoric mất bớt nước, biến thành axit điphotphoric ($H_4P_2O_7$) :

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{t^o} H_4P_2O_7 + H_2O$$

(*) Cách viết này phù hợp với quy tắc bát tử

Tiếp tục đun nóng đến khoảng 400 – 500°C, axit điphotphoric lại mất bớt nước, biến thành axit metaphotphoric :

$$H_4P_2O_7 \xrightarrow{t^o} 2HPO_3 + H_2O$$

Các axit HPO_3, $H_4P_2O_7$ lại có thể kết hợp với nước để tạo ra axit H_3PO_4.

c) Tính axit

• Axit H_3PO_4 là axit ba lần axit, có độ mạnh trung bình. Trong dung dịch nó phân li theo ba nấc. Dưới đây là hằng số phân li axit ở 25°C.

Nấc 1 : $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$; $K_1 = 7{,}6.10^{-3}$

Nấc 2 : $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$; $K_2 = 6{,}2.10^{-8}$

Nấc 3 : $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$; $K_3 = 4{,}4.10^{-13}$

Sự phân li chủ yếu xảy ra theo nấc 1, nấc 2 yếu hơn và nấc 3 rất yếu. Như vậy, trong dung dịch axit photphoric ngoài các phân tử H_3PO_4 không phân li, còn có các ion H^+, đihiđrophotphat $(H_2PO_4^-)$, hiđrophotphat (HPO_4^{2-}) và photphat (PO_4^{3-}), không kể H^+ và OH^- do nước phân li ra.

• Dung dịch H_3PO_4 có những tính chất chung của axit, như làm đổi màu quỳ tím thành đỏ, tác dụng với oxit bazơ, bazơ, muối, kim loại,...

Khi tác dụng với oxit bazơ hoặc bazơ, tuỳ theo lượng chất tác dụng mà axit photphoric tạo ra muối trung hoà, muối axit hoặc hỗn hợp muối.

Thí dụ :

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

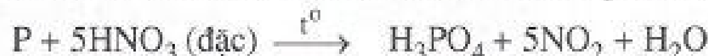
$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

$$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

4. Điều chế và ứng dụng

a) Trong phòng thí nghiệm

Axit photphoric được điều chế bằng cách dùng HNO_3 đặc oxi hoá photpho :



$$P + 5HNO_3 \text{ (đặc)} \xrightarrow{t^o} H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

b) Trong công nghiệp

• Cho H_2SO_4 đặc tác dụng với quặng photphorit hoặc quặng apatit :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \text{ (đặc)} \xrightarrow{t^o} 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

Tách muối $CaSO_4$ ra và cô đặc dung dịch, rồi làm lạnh để axit kết tinh. Axit photphoric điều chế bằng phương pháp này không tinh khiết, có chất lượng thấp.

• Để điều chế H_3PO_4 có độ tinh khiết và nồng độ cao hơn, người ta đốt cháy photpho để được P_2O_5, rồi cho P_2O_5 tác dụng với nước.

$$4P + 5O_2 \xrightarrow{t^o} 2P_2O_5 \; ;$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4.$$

Một lượng lớn axit photphoric sản xuất ra được dùng để điều chế các muối photphat và để sản xuất phân lân.

II – MUỐI PHOTPHAT

Muối photphat là muối của axit photphoric. Axit photphoric tạo ra ba loại muối : muối photphat trung hoà và hai muối photphat axit.

Thí dụ : Muối photphat trung hòa : Na_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, $(NH_4)_3PO_4$

Muối đihiđrophotphat : NaH_2PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$, $NH_4H_2PO_4$

Muối hiđrophotphat : Na_2HPO_4, $CaHPO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$

1. Tính chất của muối photphat

a) Tính tan

Tất cả các muối đihiđrophotphat đều tan trong nước.

Trong số các muối hiđrophotphat và photphat trung hoà chỉ có muối natri, kali, amoni là dễ tan, còn muối của các kim loại khác đều không tan hoặc ít tan trong nước.

b) Phản ứng thuỷ phân

Các muối photphat tan bị thuỷ phân trong dung dịch.

Thí dụ :

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH$$

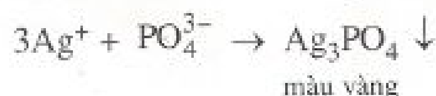
$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

Do đó, dung dịch Na_3PO_4 có môi trường kiềm, làm quỳ tím ngả màu xanh.

2. Nhận biết ion photphat

Thuốc thử để nhận biết ion PO_4^{3-} trong dung dịch muối photphat là bạc nitrat.

Thí nghiệm : Nhỏ vào ống nghiệm 5–6 giọt dung dịch Na_3PO_4 rồi thêm vào đó 3–4 giọt dung dịch $AgNO_3$. Khi đó sẽ tạo thành kết tủa màu vàng, tan được trong dung dịch axit nitric loãng. Phương trình ion rút gọn :

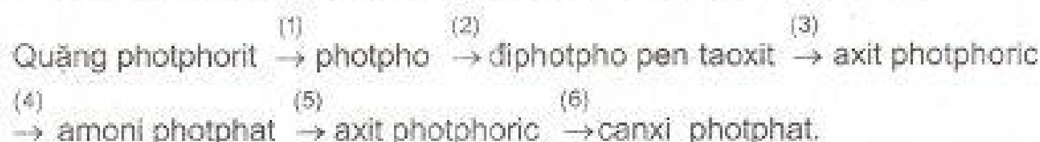


$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow \underset{\text{màu vàng}}{Ag_3PO_4} \downarrow$$

BÀI TẬP

1. Viết công thức cấu tạo của axit điphotphoric, axit metaphotphoric và cho biết trong các axit này số oxi hoá của photpho là bao nhiêu.

2. Viết các phương trình hoá học thực hiện dãy chuyển hoá sau đây :



Quặng photphorit $\xrightarrow{(1)}$ photpho $\xrightarrow{(2)}$ điphotpho pen taoxit $\xrightarrow{(3)}$ axit photphoric $\xrightarrow{(4)}$ amoni photphat $\xrightarrow{(5)}$ axit photphoric $\xrightarrow{(6)}$ canxi photphat.

3. Điền chất thích hợp vào chỗ có dấu ? trong các sơ đồ sau :

a) $H_2PO_4^- + ? \rightarrow HPO_4^{2-} + ?$ b) $HPO_4^{2-} + ? \rightarrow H_2PO_4^- + ?$

4. Bằng phương pháp hoá học, hãy phân biệt dung dịch HNO_3 và dung dịch H_3PO_4.

5. Axit A là chất rắn, trong suốt, không màu, dễ tan trong nước. Khi thêm canxi oxit vào dung dịch A thì tạo thành hợp chất B màu trắng, không tan trong nước. Khi nung B ở nhiệt độ cao với cát và than thì tạo thành đơn chất photpho có trong thành phần của A. Cho biết A, B là những chất gì ? Viết phương trình hoá học của các phản ứng.

6. Thêm 0,15 mol KOH vào dung dịch chứa 0,1 mol H_3PO_4. Sau phản ứng, trong dung dịch có các muối

A. KH_2PO_4 và K_2HPO_4.

B. KH_2PO_4 và K_3PO_4.

C. K_2HPO_4 và K_3PO_4.

D. KH_2PO_4 , K_2HPO_4 và K_3PO_4.

7. Thêm 6,0 g P_2O_5 vào 25 ml dung dịch H_3PO_4 6,0% (D = 1,03 g/ml). Tính nồng độ phần trăm của H_3PO_4 trong dung dịch thu được.

8. Rót dung dịch chứa 11,76 g H_3PO_4 vào dung dịch chứa 16,80 g KOH. Tính khối lượng của từng muối thu được sau khi cho dung dịch bay hơi đến khô.

VAI TRÒ SINH HỌC CỦA PHOTPHO

Photpho rất cần cho người và động vật. Trong cơ thể người, khoảng 90% photpho tập trung ở xương, khoảng 10% tập trung ở các cơ, gần 1% ở các tế bào não (dưới dạng các hợp chất vô cơ và hữu cơ).

Viện sĩ A.E. Fecman (1883 - 1945) gọi photpho là "nguyên tố của sự sống và tư duy".

Người lao động trí óc cần lượng photpho nhiều hơn để không bị suy mòn các tế bào thần kinh giữ chức năng chuyển tải những suy nghĩ khi làm việc bằng trí óc. Nếu cơ thể thiếu photpho thì giảm khả năng làm việc, loạn thần kinh chức năng và sự trao đổi chất sẽ bị rối loạn. Ăn các loại rau quả như xà lách, đỗ, cà rốt, cà chua, dưa chuột, cà tím, ớt ngọt, dâu tây, mơ,... sẽ bổ sung cho cơ thể lượng photpho thiếu hụt. Các thực phẩm giàu photpho có nguồn gốc động vật gồm thịt nạc, óc, gan bò, cá, trứng và các sản phẩm của sữa.

5-HH11-NC-B

PHÂN BÓN HOÁ HỌC

- Biết các nguyên tố dinh dưỡng chính cần thiết cho cây trồng.
- Biết được thành phần hoá học của các loại phân đạm, phân lân, phân kali, phân phức hợp,... và cách điều chế các loại phân bón này.

Phân bón hoá học là những hoá chất có chứa các nguyên tố dinh dưỡng, được bón cho cây nhằm nâng cao năng suất cây trồng.

Cây đồng hoá được C, O, H từ không khí và nước, còn đối với các nguyên tố khác thì cây hấp thụ từ đất. Đất trồng trọt bị nghèo dần các nguyên tố dinh dưỡng, vì vậy cần bón phân để bổ sung cho đất những nguyên tố đó.

Có ba loại phân bón hoá học chính là *phân đạm*, *phân lân* và *phân kali*.

I - PHÂN ĐẠM

Phân đạm cung cấp nitơ hoá hợp cho cây dưới dạng ion nitrat (NO_3^-) và ion amoni (NH_4^+). Phân đạm có tác dụng kích thích quá trình sinh trưởng của cây, làm tăng tỉ lệ của protein thực vật. Có phân đạm, cây trồng sẽ phát triển nhanh, cho nhiều hạt, củ hoặc quả. Các loại phân đạm chính là phân đạm amoni, phân đạm nitrat, phân đạm urê.

Độ dinh dưỡng của phân đạm được đánh giá bằng hàm lượng % N trong phân.

1. Phân đạm amoni

Phân đạm amoni là các muối amoni : NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3,... Các muối này được điều chế khi cho amoniac tác dụng với axit tương ứng. *Thí dụ :*

$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Khi tan trong nước, muối amoni bị thuỷ phân tạo ra môi trường axit, nên chỉ bón phân này cho các loại đất ít chua, hoặc đất đã được khử chua trước bằng vôi (CaO).

2. Phân đạm nitrat

Phân đạm nitrat là các muối nitrat : $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$,... Các muối này được điều chế khi cho axit nitric tác dụng với muối cacbonat của các kim loại tương ứng.

Thí dụ : $CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

Phân đạm amoni và phân đạm nitrat khi bảo quản thường dễ hút nước trong không khí và chảy rữa. Chúng tan nhiều trong nước, nên có tác dụng nhanh đối với cây trồng, nhưng cũng dễ bị nước mưa rửa trôi.

3. Urê

Urê ($(NH_2)_2CO$) là chất rắn màu trắng (hình 2.15), tan tốt trong nước, chứa khoảng 46% N, được điều chế bằng cách cho amoniac tác dụng với CO_2 ở nhiệt độ 180 – 200^{O}C, dưới áp suất ~ 200 atm :

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$$

Hình 2.15. Urê

Trong đất, dưới tác dụng của các vi sinh vật urê bị phân huỷ cho thoát ra amoniac, hoặc chuyển dần thành muối amoni cacbonat khi tác dụng với nước :

$$(NH_2)_2CO + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$

Hiện nay ở nước ta urê được sản xuất tại nhà máy phân đạm Bắc Giang và nhà máy phân đạm Phú Mỹ.

II - PHÂN LÂN

Phân lân cung cấp photpho cho cây dưới dạng ion photphat. Phân lân cần thiết cho cây ở thời kì sinh trưởng do thúc đẩy các quá trình sinh hoá, trao đổi chất và năng lượng của thực vật. Phân lân có tác dụng làm cho cành lá khoẻ, hạt chắc, quả hoặc củ to. Độ dinh dưỡng của phân lân được đánh giá bằng hàm lượng % P_2O_5 tương ứng với lượng photpho có trong thành phần của nó.

Nguyên liệu để sản xuất phân lân là quặng photphorit và apatit. Một số loại phân lân chính là supephotphat, phân lân nung chảy,...

1. Supephotphat

Có hai loại supephotphat là supephotphat đơn và supephotphat kép. Thành phần chính của cả hai loại là muối tan canxi đihiđrophotphat.

a) Supephotphat đơn

Supephotphat đơn chứa 14 – 20% P_2O_5, được sản xuất bằng cách cho bột quặng photphorit hoặc apatit tác dụng với axit sunfuric đặc :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4\downarrow$$

Cây trồng đồng hoá dễ dàng muối $Ca(H_2PO_4)_2$, còn $CaSO_4$ là phần không có ích, làm rắn đất.

Ở nước ta, Công ti supephotphat và hoá chất Lâm Thao – Phú Thọ sản xuất loại supephotphat đơn này từ quặng apatit Lào Cai.

b) Supephotphat kép

Supephotphat kép chứa hàm lượng P_2O_5 cao hơn (40 – 50% P_2O_5) vì chỉ có $Ca(H_2PO_4)_2$. Quá trình sản xuất supephotphat kép xảy ra qua hai giai đoạn : điều chế axit photphoric, và cho axit photphoric tác dụng với photphorit hoặc apatit :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4\downarrow$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$$

2. Phân lân nung chảy

Để sản xuất phân lân nung chảy, người ta nung hỗn hợp bột quặng apatit (hay photphorit) với đá xà vân (thành phần chính là magie silicat) và than cốc ở nhiệt độ trên $1000^{O}C$ trong lò đứng. Sản phẩm nóng chảy từ lò đi ra được làm nguội nhanh bằng nước để khối chất bị vỡ thành các hạt vụn, sau đó sấy khô và nghiền thành bột.

Thành phần chính của phân lân nung chảy là hỗn hợp photphat và silicat của canxi và magie (chứa 12 – 14% P_2O_5). Các muối này không tan trong nước, nên cũng chỉ thích hợp cho loại đất chua.

Ở nước ta, phân lân nung chảy được sản xuất ở Văn Điển (Hà Nội) và một số địa phương khác.

III - PHÂN KALI

Phân kali cung cấp cho cây trồng nguyên tố kali dưới dạng ion K^+. Phân kali giúp cho cây hấp thụ được nhiều đạm hơn, cần cho việc tạo ra chất đường, chất bột, chất xơ và chất dầu, tăng cường sức chống bệnh, chống rét và chịu hạn của cây. Độ dinh dưỡng của phân kali được đánh giá bằng hàm lượng % K_2O tương ứng với lượng kali có trong thành phần của nó.

Hai muối kali clorua và kali sunfat được sử dụng nhiều nhất để làm phân kali. Tro thực vật cũng là một loại phân kali vì có chứa K_2CO_3.

IV – MỘT SỐ LOẠI PHÂN BÓN KHÁC

1. Phân hỗn hợp và phân phức hợp

Phân hỗn hợp và phân phức hợp là loại phân bón chứa đồng thời hai hoặc ba nguyên tố dinh dưỡng cơ bản.

• Phân hỗn hợp chứa cả ba nguyên tố N, P, K được gọi là phân NPK. Loại phân này là sản phẩm khi trộn lẫn các loại phân đơn theo tỉ lệ N : P : K khác nhau tuỳ theo loại đất và cây trồng. *Thí dụ :* Nitrophotka là hỗn hợp của $(NH_4)_2HPO_4$ và KNO_3.

• Phân phức hợp là hỗn hợp các chất được tạo ra đồng thời bằng tương tác hoá học của các chất. *Thí dụ : Amophot* là hỗn hợp các muối $NH_4H_2PO_4$ và $(NH_4)_2HPO_4$ thu được khi cho amoniac tác dụng với axit photphoric.

2. Phân vi lượng

Phân vi lượng cung cấp cho cây các nguyên tố như bo (B), kẽm (Zn), mangan (Mn), đồng (Cu), molipđen (Mo),... ở dạng hợp chất. Cây trồng chỉ cần một lượng rất nhỏ loại phân bón này để tăng khả năng kích thích quá trình sinh trưởng và trao đổi chất, tăng hiệu lực quang hợp,... Phân vi lượng được đưa vào đất cùng với phân bón vô cơ hoặc phân bón hữu cơ và chỉ có hiệu quả cho từng loại cây và từng loại đất, dùng quá lượng quy định sẽ có hại cho cây.

BÀI TẬP

1. Cho các mẫu phân đạm sau đây : amoni sunfat, amoni clorua, natri nitrat. Hãy dùng các thuốc thử thích hợp để nhận biết chúng. Viết phương trình hoá học của các phản ứng đã dùng.

2. Một trong những phương pháp điều chế canxi nitrat là cho đá vôi hoặc đá phấn tác dụng với axit nitric loãng. Còn amoni nitrat có thể được điều chế bằng cách cho canxi nitrat tác dụng với amoni cacbonat. Viết các phương trình hoá học và cho biết tại sao các phản ứng này xảy ra hoàn toàn.

3. Từ không khí, than, nước và các chất xúc tác cần thiết, hãy lập sơ đồ điều chế phân đạm NH_4NO_3.

4. Tại sao không được trộn supephotphat với vôi ? Giải thích và viết phương trình hoá học của phản ứng.

5. Supephotphat đơn được điều chế từ một loại bột quặng có chứa 73,0% $Ca_3(PO_4)_2$, 26,0% $CaCO_3$ và 1,0% SiO_2.

   a) Tính khối lượng dung dịch H_2SO_4 65,0% đủ để tác dụng với 100,0 kg bột quặng đó.

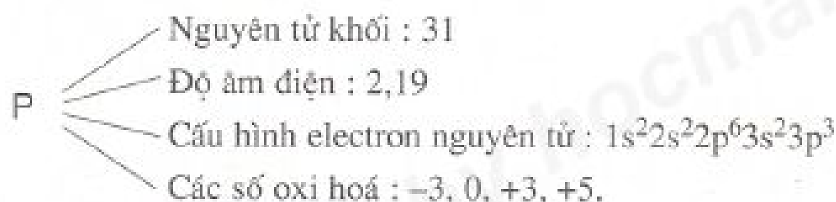
   b) Supephotphat đơn thu được gồm những chất nào ? Tính tỉ lệ % P_2O_5 trong loại supephotphat đơn trên.

LUYỆN TẬP
Tính chất của photpho và các hợp chất của photpho

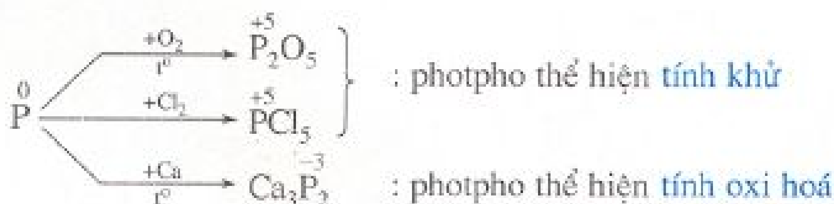
- Biết tính chất của các dạng thù hình của photpho, của axit photphoric và muối photphat.
- Biết những ứng dụng, phương pháp điều chế photpho và các hợp chất của photpho.
- Rèn luyện kĩ năng giải bài tập.

I - KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

1. Đơn chất photpho



P trắng	P đỏ
Mạng tinh thể phân tử, mềm, dễ nóng chảy, độc, phát quang trong bóng tối, chuyển dần thành P đỏ, không tan trong nước, dễ tan trong một số dung môi hữu cơ.	Có cấu trúc polime, bền, không tan trong các dung môi hữu cơ. Chuyển thành hơi khi đun nóng không có không khí và ngưng tụ hơi thành photpho trắng.



2. Axit photphoric

- Là axit ba nấc, có độ mạnh trung bình.
- Không có tính oxi hoá.

$$H_3PO_4 \underset{+H_2O}{\overset{t^o}{\rightleftharpoons}} H_4P_2O_7 \underset{+H_2O}{\overset{t^o}{\rightleftharpoons}} HPO_3$$

• Tạo ra ba loại muối photphat khi tác dụng với dung dịch kiềm.

3. Muối photphat

• Muối photphat gồm : Photphat trung hoà (Na_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$,...), đihiđrophotphat (NaH_2PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$,...), hiđrophotphat (Na_2HPO_4, $CaHPO_4$,...).

• Muối dễ tan trong nước gồm : – Tất cả các muối photphat của natri, kali, amoni.
– Đihiđrophotphat của các kim loại khác.

• Muối không tan hoặc ít tan trong nước gồm : Hiđrophotphat và photphat trung hoà của các kim loại, trừ của natri, kali và amoni.

• Nhận biết ion PO_4^{3-} trong dung dịch muối photphat bằng phản ứng :

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow \underset{\text{vàng}}{Ag_3PO_4} \downarrow$$

II - BÀI TẬP

1. Nêu những điểm khác biệt trong cấu tạo nguyên tử giữa nitơ và photpho.

2. Lập các phương trình hoá học ở dạng phân tử và dạng ion rút gọn của các phản ứng xảy ra trong dung dịch của các chất

   a) kali photphat và bari nitrat. b) natri photphat và nhôm sunfat.

   c) kali photphat và canxi clorua. d) natri hiđrophotphat và natri hiđroxit.

   e) canxi đihiđrophotphat (1 mol) và canxi hiđroxit (1 mol).

   g) canxi đihiđrophotphat (1 mol) và canxi hiđroxit (2 mol).

3. Chọn công thức đúng của apatit :

   A. $Ca_3(PO_4)_2$; B. $Ca(PO_3)_2$; C. $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$; D. CaP_2O_7.

4. Cho 44 g NaOH vào dung dịch chứa 39,2 g H_3PO_4. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, đem cô dung dịch thu được đến cạn khô. Hỏi những muối nào được tạo nên và khối lượng muối khan thu được là bao nhiêu ?

   A. Na_3PO_4 và 50,0 g ; C. NaH_2PO_4 và 49,2 g ; Na_2HPO_4 và 14,2 g ;

   B. Na_2HPO_4 và 15,0 g ; D. Na_2HPO_4 và 14,2 g ; Na_3PO_4 và 49,2 g.

5. Thêm 10,0 g dung dịch bão hoà bari hiđroxit (độ tan là 3,89 g trong 100,0 g nước) vào 0,5 ml dung dịch axit photphoric nồng độ 6,0 mol/l. Tính lượng các hợp chất của bari được tạo thành.

Bài 18

THỰC HÀNH
Tính chất của một số hợp chất nitơ. phân biệt một số loại phân bón hoá học

- Củng cố kiến thức về tính chất của amoniac, tính oxi hoá mạnh của axit nitric. Biết cách phân biệt một số loại phân bón hoá học.
- Rèn kĩ năng thực hành thí nghiệm với lượng hoá chất đảm bảo an toàn chính xác.

I - NỘI DUNG THÍ NGHIỆM VÀ CÁCH TIẾN HÀNH

Thí nghiệm 1. Thử tính chất của dung dịch amoniac

Lấy dung dịch amoniac vào hai ống nghiệm nhỏ. Cho vài giọt dung dịch phenolphtalein vào ống thứ nhất và 5–6 giọt dung dịch muối nhôm clorua vào ống thứ hai. Nhận xét sự xuất hiện màu của dung dịch ở ống nghiệm thứ nhất và cho biết dung dịch amoniac có môi trường gì ? Ở ống nghiệm thứ hai xảy ra hiện tượng gì ? Viết phương trình hoá học của phản ứng.

Thí nghiệm 2. Tính oxi hoá của axit nitric

1. Lấy vào ống nghiệm 0,5 ml dung dịch HNO_3 đặc, rồi cho một mảnh nhỏ đồng kim loại vào. Quan sát màu của khí bay ra và màu của dung dịch thu được. Giải thích và viết phương trình hoá học.

2. Cũng làm như thí nghiệm trên, nhưng thay bằng 0,5 ml dung dịch HNO_3 loãng (nồng độ khoảng 2 mol/l). Đun nhẹ ống nghiệm trên đèn cồn. Quan sát màu của khí bay ra và màu của dung dịch. Giải thích, viết phương trình hoá học.

Thí nghiệm 3. Tính oxi hoá của muối kali nitrat nóng chảy

Lấy một ống nghiệm chịu nhiệt khô và cặp thẳng đứng trên giá sắt, rồi đặt giá sắt trong chậu cát. Bỏ một ít tinh thể KNO_3 vào ống nghiệm và đốt cho muối nóng chảy. Khi muối bắt đầu phân huỷ (nhìn thấy các bọt khí xuất hiện) vẫn tiếp tục đốt nóng ống nghiệm, đồng thời dùng kẹp sắt bỏ một hòn than nhỏ đã được đốt nóng đỏ vào ống. Quan sát sự cháy tiếp tục của hòn than. Giải thích hiện tượng và viết phương trình hoá học.

Thí nghiệm 4. Phân biệt một số loại phân bón hoá học

Cho các mẫu phân bón hoá học sau đây : amoni sunfat, kali clorua và supephotphat kép. Lấy mỗi loại một ít (cỡ bằng hạt ngô) vào từng ống nghiệm riêng. Cho vào mỗi ống nghiệm 4 – 5 ml nước cất và lắc nhẹ ống nghiệm cho đến khi các chất tan hết.

a) Phân đạm amoni sunfat

Lấy khoảng 1 ml dung dịch của mỗi loại phân bón vừa pha chế vào từng ống nghiệm riêng. Cho vào mỗi ống nghiệm khoảng 0,5 ml dung dịch NaOH rồi đun nóng nhẹ. Ở ống nghiệm nào chứa dung dịch amoni sunfat sẽ có khí bay lên, khí này làm xanh giấy quỳ tím tẩm ướt. Viết phương trình hoá học của phản ứng xảy ra dưới dạng phương trình ion rút gọn.

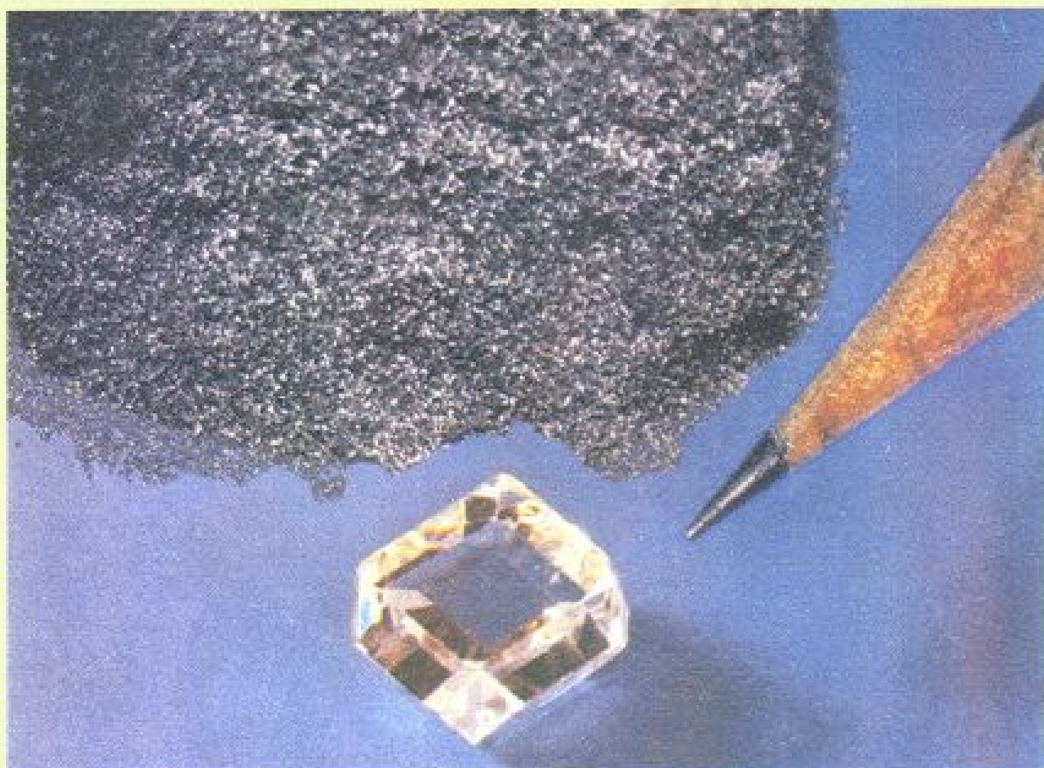
b) Phân kali clorua và supephotphat kép

Lấy khoảng 1 ml dung dịch vừa pha chế của mỗi loại phân bón còn lại vào từng ống nghiệm. Nhỏ vài giọt dung dịch $AgNO_3$ vào từng ống. Phân biệt hai loại phân bón trên bằng cách quan sát hiện tượng trong hai ống nghiệm. Giải thích và viết phương trình hoá học của các phản ứng.

II – VIẾT TƯỜNG TRÌNH

Chương 3
NHÓM CACBON

- Nhóm cacbon gồm những nguyên tố nào ? Vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn có liên quan như thế nào với cấu tạo nguyên tử của chúng ?
- Các đơn chất và hợp chất của cacbon, silic có những tính chất cơ bản nào ? Giải thích những tính chất đó như thế nào dựa trên cơ sở lí thuyết đã học.
- Làm thế nào điều chế được cacbon, silic và một số hợp chất quan trọng của chúng ?



Kim cương và than chì là hai dạng thù hình của cacbon

Bài 19

KHÁI QUÁT VỀ NHÓM CACBON

- Biết nhóm cacbon gồm những nguyên tố nào.
- Biết cấu hình electron nguyên tử, bán kính nguyên tử, độ âm điện liên quan như thế nào với tính chất của các nguyên tố trong nhóm.

I – VỊ TRÍ CỦA NHÓM CACBON TRONG BẢNG TUẦN HOÀN

Nhóm cacbon gồm có các nguyên tố cacbon (C), silic (Si), gemani (Ge), thiếc (Sn) và chì (Pb). Chúng đều thuộc các nguyên tố p.

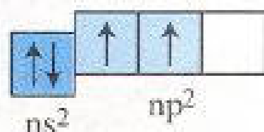
Bảng 3.1. Một số tính chất của các nguyên tố nhóm cacbon

	Cacbon	Silic	Gemani	Thiếc	Chì
Số hiệu nguyên tử	6	14	32	50	82
Nguyên tử khối	12,01	28,09	72,64	118,69	207,20
Cấu hình electron lớp ngoài cùng	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Bán kính nguyên tử (nm)	0,077	0,117	0,122	0,140	0,146
Độ âm điện	2,55	1,90	2,01	1,96	2,33
Năng lượng ion hoá thứ nhất (kJ/mol)	1086	786	762	709	716

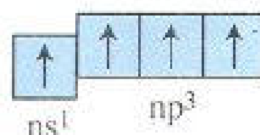
II – TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM CACBON

1. Cấu hình electron nguyên tử

Lớp electron ngoài cùng của nguyên tử (ns^2 np^2) có 4 electron :



Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử của các nguyên tố nhóm cacbon có hai electron độc thân, do đó trong một số hợp chất chúng có thể tạo thành hai liên kết cộng hoá trị. Khi được kích thích, một electron trong cặp electron của phân lớp ns có thể chuyển sang obitan p còn trống của phân lớp np.



Khi đó, nguyên tử của các nguyên tố nhóm cacbon có 4 electron độc thân, chúng có thể tạo thành bốn liên kết cộng hoá trị. Để đạt được cấu hình electron bền của khí hiếm, các nguyên tử nguyên tố nhóm cacbon tạo nên những cặp electron chung với các nguyên tử khác, trong các hợp chất chúng có các số oxi hoá +4, +2 và có thể là –4 tuỳ thuộc vào độ âm điện của các nguyên tố liên kết với chúng.

2. Sự biến đổi tính chất của các đơn chất

• Từ cacbon đến chì tính phi kim giảm dần, tính kim loại tăng dần. Cacbon và silic là các nguyên tố phi kim, gemani vừa có tính kim loại vừa có tính phi kim, còn thiếc và chì là các kim loại.

• Trong cùng chu kì, khả năng kết hợp electron của cacbon kém hơn nitơ và của silic kém hơn photpho, nên cacbon và silic là những phi kim kém hoạt động hơn nitơ và photpho.

3. Sự biến đổi tính chất của các hợp chất

• Tất cả các nguyên tố nhóm cacbon đều tạo được hợp chất với hiđro có công thức chung là RH_4 (R chỉ nguyên tố). Độ bền nhiệt của các hợp chất hiđrua này giảm nhanh từ CH_4 đến PbH_4.

• Các nguyên tố nhóm cacbon tạo với oxi hai loại oxit là RO và RO_2, trong đó R có số oxi hoá tương ứng là +2 và +4.

CO_2 và SiO_2 là các oxit axit, còn các oxit GeO_2, SnO_2, PbO_2 và các hiđroxit tương ứng của chúng là các hợp chất lưỡng tính.

• Ngoài khả năng tạo liên kết cộng hoá trị với các nguyên tử của nguyên tố khác, các nguyên tử cacbon còn có thể liên kết với nhau tạo thành mạch. Mạch cacbon có thể gồm hàng chục, hàng trăm nguyên tử cacbon (trong các hợp chất hữu cơ).

BÀI TẬP

1. Hãy cho biết quy luật biến đổi tính kim loại - phi kim của các nguyên tố thuộc nhóm cacbon và giải thích.

2. Cho các cấu hình electron nguyên tử sau đây :

a) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^2$; b) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^14p^3$;

c) $1s^22s^22p^63s^13p^3$; d) $1s^22s^12p^3$.

Hãy cho biết : – Cấu hình electron nào ở trạng thái cơ bản ? Cấu hình electron nào ở trạng thái kích thích ?

– Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản cho ở trên là của nguyên tử nguyên tố nào ?

3. Trong số các đơn chất của nhóm cacbon, nhóm chất nào là kim loại ?

A. Cacbon và silic ; B. Thiếc và chì ; C. Silic và gemani ; D. Silic và thiếc.

4. Dẫn ra những hợp chất trong đó nguyên tố cacbon có các số oxi hoá –4, +2 và +4.

Bài 20

CACBON

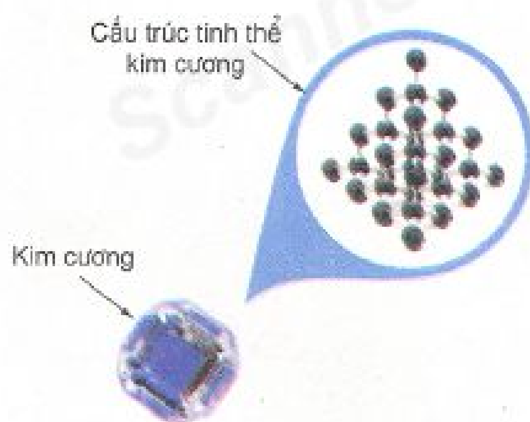
- Biết cấu trúc và tính chất vật lí của các dạng thù hình chính của cacbon.
- Biết các tính chất hoá học cơ bản của cacbon, vai trò quan trọng của cacbon đối với đời sống và sản xuất.

I - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

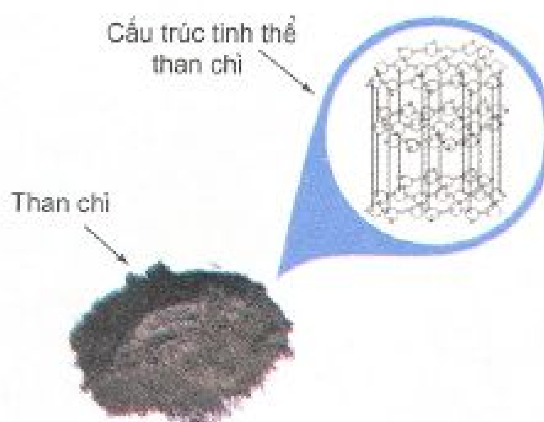
Cacbon tạo thành một số dạng thù hình, khác nhau về tính chất vật lí. Sau đây là một số dạng thù hình của cacbon.

Kim cương là chất tinh thể không màu, trong suốt, không dẫn điện, dẫn nhiệt kém, có khối lượng riêng là 3,51 g/cm^3. Tinh thể kim cương thuộc loại tinh thể nguyên tử điển hình (hình 3.1), trong đó mỗi nguyên tử cacbon tạo bốn liên kết cộng hoá trị bền với bốn nguyên tử cacbon lân cận nằm trên các đỉnh của hình tứ diện đều. Mỗi nguyên tử cacbon ở đỉnh lại liên kết với bốn nguyên tử cacbon khác. Độ dài của liên kết C–C bằng 0,154 nm. Do cấu trúc này nên kim cương là chất cứng nhất trong tất cả các chất.

Than chì là tinh thể màu xám đen, có ánh kim, dẫn điện tốt nhưng kém kim loại. Tinh thể than chì có cấu trúc lớp (hình 3.2).



Hình 3.1. Kim cương và cấu trúc tinh thể kim cương



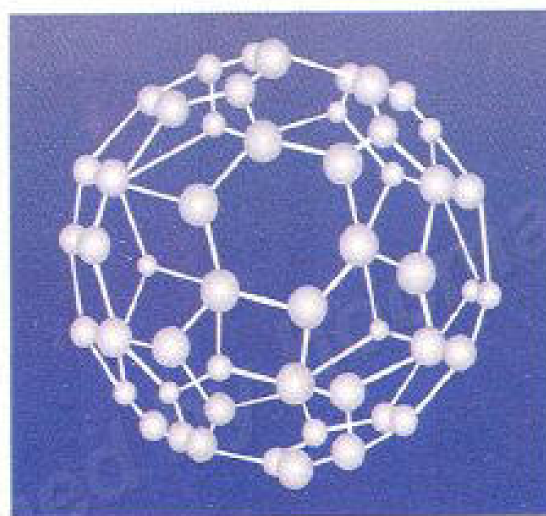
Hình 3.2. Than chì và cấu trúc tinh thể than chì

Trong một lớp, mỗi nguyên tử cacbon liên kết theo kiểu cộng hoá trị với ba nguyên tử cacbon lân cận nằm ở đỉnh của một tam giác đều. Độ dài của liên kết

C–C bằng 0,142 nm. Khoảng cách giữa hai nguyên tử cacbon thuộc hai lớp lân cận nhau là 0,34 nm. Các lớp liên kết với nhau bằng lực tương tác yếu, nên các lớp dễ tách khỏi nhau. Khi vạch than chì trên giấy, nó để lại vạch đen gồm nhiều lớp tinh thể than chì.

Fuleren gồm các phân tử C_{60}, C_{70},... Phân tử C_{60} có cấu trúc hình cầu rỗng (hình 3.3) gồm 32 mặt với 60 đỉnh là 60 nguyên tử cacbon. Fuleren được phát hiện năm 1985.

Than điều chế nhân tạo như than cốc, than gỗ, than xương, than muội,... được gọi chung là cacbon vô định hình. Than gỗ, than xương có cấu tạo xốp, nên chúng có khả năng hấp phụ mạnh các chất khí và chất tan trong dung dịch.



Hình 3.3. *Fuleren C_{60} – một dạng thù hình của cacbon được tìm ra năm 1985*

II - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Trong các dạng tồn tại của cacbon, cacbon vô định hình hoạt động hơn cả về mặt hoá học. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thường cacbon khá trơ, còn khi đun nóng nó phản ứng được với nhiều chất.

Trong các hợp chất của cacbon với những nguyên tố có độ âm điện lớn hơn (O, Cl, F, S,...), nguyên tố cacbon có số oxi hoá +2 hoặc +4. Còn trong các hợp chất của cacbon với những nguyên tố có độ âm điện nhỏ hơn (hiđro, kim loại), nguyên tố cacbon có số oxi hoá âm. Do đó, trong các phản ứng cacbon thể hiện *tính khử* và *tính oxi hoá*. Tuy nhiên, tính khử vẫn là tính chất chủ yếu của cacbon.

1. Tính khử

a) Tác dụng với oxi

Khi đốt cacbon cháy trong không khí, phản ứng toả nhiều nhiệt :

$$\overset{0}{C} + O_2 \xrightarrow{t^o} \overset{+4}{C}O_2$$

Ở nhiệt độ cao, cacbon lại khử được CO_2 theo phản ứng :

$$\overset{+4}{C}O_2 + \overset{0}{C} \xrightarrow{t^o} 2\overset{+2}{C}O$$

Do đó, sản phẩm khi đốt cacbon trong không khí, ngoài khí CO_2 còn có một ít khí CO.

Cacbon không tác dụng trực tiếp với clo, brom và iot.

b) Tác dụng với hợp chất

Ở nhiệt độ cao, cacbon có thể khử được nhiều oxit, phản ứng với nhiều chất oxi hoá khác như HNO_3, H_2SO_4 đặc, $KClO_3$,...

Thí dụ :

$$\overset{0}{C} + 4HNO_3(\text{đặc}) \xrightarrow{t^o} \overset{+4}{C}O_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

2. Tính oxi hoá

a) Tác dụng với hiđro

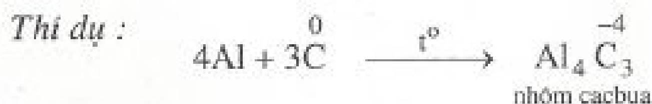
Cacbon phản ứng với khí hiđro ở nhiệt độ cao có chất xúc tác, tạo thành khí metan :

$$\overset{0}{C} + 2H_2 \xrightarrow{t^o, xt} \overset{-4}{C}H_4$$

b) Tác dụng với kim loại

Ở nhiệt độ cao, cacbon phản ứng với một số kim loại tạo thành cacbua kim loại

Thí dụ :



$$4Al + 3\overset{0}{C} \xrightarrow{t^o} Al_4\overset{-4}{C}_3$$

nhôm cacbua

III - ỨNG DỤNG

Kim cương được sử dụng làm đồ trang sức. Trong kĩ thuật, kim cương được dùng để chế tạo mũi khoan, dao cắt thuỷ tinh và bột mài.

Than chì được dùng làm điện cực ; làm nồi, chén để nấu chảy các hợp kim chịu nhiệt ; chế tạo chất bôi trơn ; làm bút chì đen.

Than cốc được dùng làm chất khử trong luyện kim để luyện kim loại từ quặng.

Than gỗ được dùng để chế thuốc nổ đen, thuốc pháo, chất hấp phụ. Loại than có

khả năng hấp phụ mạnh được gọi là *than hoạt tính*. Than hoạt tính được dùng nhiều trong mặt nạ phòng độc, trong công nghiệp hoá chất và trong y học.

Than muội được dùng làm chất độn khi lưu hoá cao su, để sản xuất mực in, xi đánh giày,...

IV - TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN. ĐIỀU CHẾ

1. Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên, kim cương và than chì là cacbon tự do gần như tinh khiết. Ngoài ra, cacbon còn có trong các khoáng vật như canxit (đá vôi, đá phấn, đá hoa, chúng đều chứa $CaCO_3$), magiezit ($MgCO_3$), dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$) (hình 3.4),... và là thành phần chính của các loại than mỏ (than antraxit, than mỡ, than nâu, than bùn,..., chúng khác nhau về tuổi địa chất và hàm lượng cacbon). Dầu mỏ, khí đốt thiên nhiên là hỗn hợp của các chất khác nhau chứa cacbon, chủ yếu là hiđrocacbon. Cơ thể thực vật và động vật chứa nhiều hợp chất của cacbon.

Nước ta có mỏ than antraxit lớn ở Quảng Ninh, một số mỏ than nhỏ hơn ở Thanh Hoá, Nghệ An, Quảng Nam,...

a) Canxit b) Magiezit c) Đolomit

Hình 3.4. *Một số khoáng vật của cacbon*

2. Điều chế

Kim cương nhân tạo được điều chế từ than chì, bằng cách nung than chì ở 2000°C, dưới áp suất 50 – 100 nghìn atmotphe với chất xúc tác là sắt, crom hay niken.

Than chì nhân tạo được điều chế bằng cách nung than cốc ở 2500 – 3000°C trong lò điện, không có không khí.

Than cốc được điều chế bằng cách nung than mỡ khoảng 1000°C trong lò cốc, không có không khí.

Than gỗ được tạo nên khi đốt cháy gỗ trong điều kiện thiếu không khí.

Than muội được tạo nên khi nhiệt phân metan có chất xúc tác :

$$CH_4 \xrightarrow{t^o, xt} C + 2H_2$$

Than mỏ được khai thác trực tiếp từ các vỉa than nằm ở độ sâu khác nhau dưới mặt đất.

BÀI TẬP

1. a) Nêu các dạng thù hình thường gặp của cacbon. Tại sao kim cương và than chì lại có tính chất vật lí khác nhau ?

b) Dựa vào phản ứng hoá học nào để nói rằng kim cương và than chì là hai dạng thù hình của nguyên tố cacbon ?

2. a) Tại sao hầu hết các hợp chất của cacbon lại là hợp chất cộng hoá trị ?

b) Cacbon có tính chất hoá học chủ yếu nào ? Lấy các thí dụ minh hoạ.

3. Tính oxi hoá của cacbon thể hiện ở phản ứng nào trong các phản ứng sau ?

A. $C + O_2 \rightarrow CO_2$;

B. $C + 2CuO \rightarrow 2Cu + CO_2$;

C. $3C + 4Al \rightarrow Al_4C_3$;

D. $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$.

4. Ở 550°C, hằng số cân bằng K_c của phản ứng sau đây là 0,002 : $C(r) + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k)$

Người ta cho 0,2 mol C và 1,0 mol CO_2 vào một bình kín dung tích 22,4 lít không chứa không khí, nâng dần nhiệt độ trong bình đến 550°C và giữ ở nhiệt độ đó để cho cân bằng được thiết lập.

Tính số mol của mỗi chất ở trạng thái cân bằng.

Bài 21

HỢP CHẤT CỦA CACBON

- Biết cấu tạo phân tử của cacbon monooxit (CO) và cacbon đioxit (CO_2), các tính chất vật lí, hoá học, ứng dụng và phương pháp điều chế hai oxit này.
- Biết tính chất hoá học của axit cacbonic và muối cacbonat.

I - CACBON MONOOXIT

1. Cấu tạo phân tử

Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử cacbon và nguyên tử oxi đều có hai electron độc thân ở phân lớp 2p :

Vì vậy, giữa chúng có thể tạo thành hai liên kết cộng hoá trị. Ngoài ra, giữa hai nguyên tử còn hình thành một liên kết cho – nhận. Công thức cấu tạo của phân tử CO được biểu diễn như sau :

Trong phân tử CO, cacbon có số oxi hoá +2

2. Tính chất vật lí

Cacbon monooxit là chất khí không màu, không mùi, không vị, hơi nhẹ hơn không khí, rất ít tan trong nước, hoá lỏng ở −191,5°C, hoá rắn ở −205,2°C, rất bền với nhiệt và rất độc.

3. Tính chất hoá học

a) Trong phân tử cacbon monooxit có liên kết ba giống phân tử nitơ nên tương tự với nitơ, cacbon monooxit rất kém hoạt động ở nhiệt độ thường và trở nên hoạt động hơn khi đun nóng. Cacbon monooxit là oxit trung tính.

b) Cacbon monooxit là *chất khử mạnh* :

- CO cháy được trong không khí tạo thành CO_2, cho ngọn lửa màu lam nhạt và toả nhiều nhiệt. Vì vậy, CO được dùng làm nhiên liệu khí.
- Khi có than hoạt tính làm xúc tác, CO kết hợp được với clo :

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{xt} COCl_2 \text{ (photgen)}$$

- Khí CO có thể khử nhiều oxit kim loại thành kim loại ở nhiệt độ cao.

Thí dụ : $$\overset{+2}{C}O + CuO \xrightarrow{t^o} Cu + \overset{+4}{C}O_2$$

4. Điều chế

a) Trong công nghiệp

- Khí CO thường được sản xuất bằng cách cho hơi nước đi qua than nung đỏ :

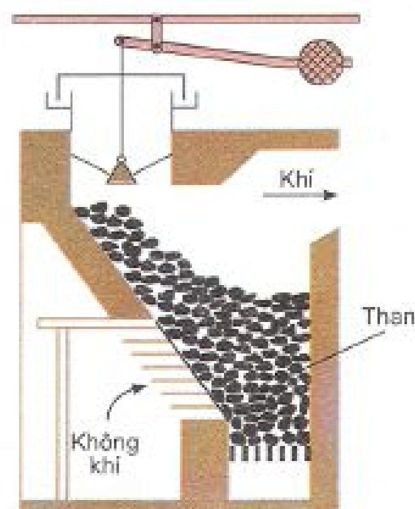
$$C + H_2O \xrightleftharpoons{\sim 1050^oC} CO + H_2$$

Hỗn hợp khí tạo thành được gọi là *khí than ướt*, chứa trung bình khoảng ~ 44% CO, còn lại là các khí khác như CO_2, H_2, N_2,...

- Khí CO còn được sản xuất trong các lò gas (hình 3.5) bằng cách thổi không khí qua than nung đỏ. Ở phần dưới của lò, cacbon cháy biến thành cacbon đioxit. Khi đi qua lớp than nung đỏ, CO_2 bị khử thành CO

$$CO_2 + C \xrightarrow{t^o} 2CO$$

Hỗn hợp khí thu được gọi là *khí lò gas (khí than khô)*. Khí lò gas chứa khoảng 25% CO, ngoài ra còn có N_2, CO_2 và một lượng nhỏ các khí khác. Khí than ướt, khí lò gas đều được dùng làm nhiên liệu khí.



Hình 3.5. *Sơ đồ lò gas*

b) Trong phòng thí nghiệm

Cacbon monooxit được điều chế bằng cách cho H_2SO_4 đặc vào axit fomic (HCOOH) và đun nóng :

$$HCOOH \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4 \text{ đặc}} CO + H_2O$$

II - CACBON ĐIOXIT

1. Cấu tạo phân tử

Công thức cấu tạo của CO_2 là : O = C = O

Các liên kết C–O trong phân tử CO_2 là liên kết cộng hoá trị có cực, nhưng do có cấu tạo thẳng nên CO_2 là phân tử không có cực.

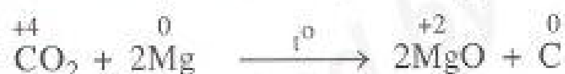
2. Tính chất vật lí

• CO_2 là chất khí không màu, nặng gấp 1,5 lần không khí, tan không nhiều trong nước (ở điều kiện thường, 1 lít nước hoà tan 1 lít khí CO_2).

• Ở nhiệt độ thường, khi được nén dưới áp suất 60 atm, khí CO_2 sẽ hoá lỏng. Khi làm lạnh đột ngột ở –76°C, khí CO_2 hoá thành khối rắn, trắng, gọi là "nước đá khô". Nước đá khô không nóng chảy mà thăng hoa, nên được dùng để tạo môi trường lạnh và khô, rất tiện lợi cho việc bảo quản thực phẩm.

3. Tính chất hoá học

a) Khí CO_2 không cháy và không duy trì sự cháy của nhiều chất, nên người ta dùng nó để dập tắt các đám cháy. Tuy nhiên, kim loại có tính khử mạnh, *thí dụ* Mg, Al,... có thể cháy được trong khí CO_2 :



$$\overset{+4}{C}O_2 + 2\overset{0}{Mg} \xrightarrow{t^o} 2\overset{+2}{Mg}O + \overset{0}{C}$$

Vì vậy, người ta không dùng khí CO_2 để dập tắt đám cháy magie hoặc nhôm.

b) CO_2 là oxit axit, tác dụng được với oxit bazơ và bazơ tạo thành muối cacbonat.

Khi tan trong nước, CO_2 tạo thành dung dịch *axit cacbonic* :

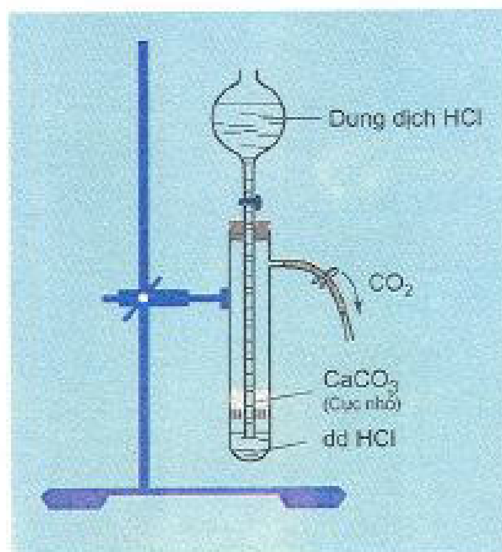
$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

4. Điều chế

a) Trong phòng thí nghiệm

Khí CO_2 được điều chế bằng cách cho dung dịch axit clohiđric tác dụng với đá vôi (hình 3.6, hoặc trong bình Kip) :

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$



Hình 3.6. Dụng cụ điều chế khí CO_2 trong phòng thí nghiệm

b) Trong công nghiệp

Khí CO_2 được tạo ra trong quá trình đốt cháy hoàn toàn than để thu năng lượng ngoài ra khí CO_2 còn được thu hồi từ quá trình chuyển hoá khí thiên nhiên, các sản phẩm dầu mỏ,... ; quá trình nung vôi ; quá trình lên men rượu từ glucozơ.

III - AXIT CACBONIC VÀ MUỐI CACBONAT

Axit cacbonic là axit rất yếu và kém bền, chỉ tồn tại trong dung dịch loãng, dễ bị phân huỷ thành CO_2 và H_2O.

Trong dung dịch axit cacbonic phân li theo hai nấc với các hằng số phân li axit ở 25°C như sau :

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \ ; \ K_1 = 4,5.10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \ ; \ K_2 = 4,8.10^{-11}$$

Axit cacbonic tạo ra hai loại muối : muối cacbonat chứa ion CO_3^{2-}, *thí dụ* Na_2CO_3, $CaCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ và muối hiđrocacbonat chứa ion HCO_3^-, *thí dụ* $NaHCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, NH_4HCO_3.

1. Tính chất của muối cacbonat

a) Tính tan

Các muối cacbonat trung hoà của kim loại kiềm (trừ Li_2CO_3), amoni và các muối hiđrocacbonat dễ tan trong nước (trừ $NaHCO_3$ hơi ít tan). Các muối cacbonat trung hoà của những kim loại khác không tan hoặc ít tan trong nước.

b) Tác dụng với axit

Các muối cacbonat tác dụng với dung dịch axit, giải phóng khí CO_2.

Thí dụ :

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

c) Tác dụng với dung dịch kiềm

Các muối hiđrocacbonat dễ tác dụng với dung dịch kiềm.

Thí dụ :

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

d) Phản ứng nhiệt phân

Các muối cacbonat trung hoà của kim loại kiềm đều bền với nhiệt. Các muối cacbonat trung hoà của kim loại khác, cũng như muối hiđrocacbonat, bị nhiệt phân huỷ.

Thí dụ :

$$MgCO_3 \xrightarrow{t^o} MgO + CO_2$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^o} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^o} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

2. Ứng dụng của một số muối cacbonat

Canxi cacbonat ($CaCO_3$) tinh khiết là chất bột nhẹ, màu trắng, được dùng làm chất độn trong cao su và một số ngành công nghiệp.

Natri cacbonat (Na_2CO_3) khan, còn gọi là sođa khan, là chất bột màu trắng, tan nhiều trong nước. Khi kết tinh từ dung dịch nó tách ra ở dạng tinh thể $Na_2CO_3.10H_2O$. Sođa được dùng trong công nghiệp thuỷ tinh, đồ gốm, bột giặt,...

Natri hiđrocacbonat ($NaHCO_3$) là chất tinh thể màu trắng, hơi ít tan trong nước, được dùng trong công nghiệp thực phẩm. Trong y học, natri hiđrocacbonat được dùng làm thuốc để giảm đau dạ dày do thừa axit.

BÀI TẬP

1. Khi nung nóng kẽm oxit với than cốc thì tạo thành một chất khí cháy được. Viết phương trình hoá học của phản ứng.

2. Làm thế nào để tách riêng từng khí CO và CO_2 ra khỏi hỗn hợp của chúng :

a) Bằng phương pháp vật lí.

b) Bằng phương pháp hoá học.

3. a) Làm thế nào để loại các tạp chất là hơi nước và CO_2 có trong khí CO ?

b) Làm thế nào để chuyển $NaHCO_3$ thành Na_2CO_3, $Ca(HCO_3)_2$ thành $CaCO_3$ và ngược lại ?

4. Có một hỗn hợp khí gồm cacbon đioxit và lưu huỳnh đioxit. Trình bày phương pháp hoá học để chứng minh sự có mặt của mỗi khí trong hỗn hợp.

5. Dung dịch nước của chất A làm quỳ tím ngả màu xanh, còn dung dịch nước của chất B không làm đổi màu quỳ tím. Trộn lẫn dung dịch của hai chất lại thì xuất hiện kết tủa. A và B có thể là

A. NaOH và K_2SO_4.

B. K_2CO_3 và $Ba(NO_3)_2$.

C. KOH và $FeCl_3$.

D. Na_2CO_3 và KNO_3.

6. Xác định thành phần phần trăm (về thể tích) của hỗn hợp khí gồm có N_2, CO và CO_2, biết rằng khi cho 10,0 lít (đktc) hỗn hợp khí đó đi qua một lượng dư nước vôi trong, rồi qua đồng(II) oxit dư đốt nóng, thì thu được 10,0 g kết tủa và 6,4 g đồng.

Nếu cũng lấy 10,0 lít (đktc) hỗn hợp khí đó cho đi qua ống đựng đồng(II) oxit dư đốt nóng, rồi đi qua một lượng dư nước vôi trong, thì thu được bao nhiêu gam kết tủa ?

SILIC VÀ HỢP CHẤT CỦA SILIC

- Biết các tính chất đặc trưng, phương pháp điều chế silic và hợp chất của silic.
- Biết những ứng dụng quan trọng của silic trong các ngành kĩ thuật như luyện kim, bán dẫn, điện tử,...

I - SILIC

1. Tính chất vật lí

Silic có các dạng thù hình : silic *tinh thể* và silic *vô định hình*

Silic tinh thể có cấu trúc giống kim cương, màu xám, có ánh kim, nóng chảy ở 1420°C. Silic tinh thể có tính bán dẫn : ở nhiệt độ thường độ dẫn điện thấp, nhưng khi tăng nhiệt độ thì độ dẫn điện tăng lên.

Silic vô định hình là chất bột màu nâu.

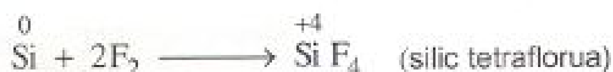
2. Tính chất hoá học

Cũng giống như cacbon, silic có các số oxi hoá –4, 0, +2 và +4 ; số oxi hoá +2 ít đặc trưng đối với silic.

Silic vô định hình có khả năng phản ứng cao hơn silic tinh thể.

a) Tính khử

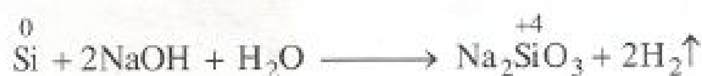
Tác dụng với phi kim : Silic tác dụng với flo ở nhiệt độ thường, còn khi đun nóng có thể tác dụng với các phi kim khác :



$$\overset{0}{Si} + 2F_2 \longrightarrow \overset{+4}{Si}F_4 \quad \text{(silic tetraflorua)}$$

$$\overset{0}{Si} + O_2 \xrightarrow{t^o} \overset{+4}{Si}O_2 \quad \text{(silic đioxit)}$$

Tác dụng với hợp chất : Silic tác dụng tương đối mạnh với dung dịch kiềm, giải phóng hiđro.



$$\overset{0}{Si} + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2\overset{+4}{Si}O_3 + 2H_2\uparrow$$

b) Tính oxi hoá

Ở nhiệt độ cao, silic tác dụng với các kim loại như Ca, Mg, Fe,... tạo thành hợp chất silixua kim loại. *Thí dụ* :

$$2Mg + \overset{0}{Si} \xrightarrow{t^o} Mg_2\overset{-4}{Si} \quad \text{(magie silixua)}$$

3. Trạng thái tự nhiên

Silic là nguyên tố phổ biến thứ hai sau oxi, chiếm gần 29,5% khối lượng vỏ Trái Đất. Trong tự nhiên chỉ gặp silic dưới dạng các hợp chất, chủ yếu là cát (SiO_2), các khoáng vật silicat và aluminosilicat như : cao lanh ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$), xecpentin ($3MgO.2SiO_2.2H_2O$), fenspat ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$),... Silic còn có trong cơ thể động, thực vật với lượng nhỏ và có vai trò đáng kể trong hoạt động sống của thế giới hữu sinh.

4. Ứng dụng và điều chế

• Silic siêu tinh khiết là chất bán dẫn được dùng trong kĩ thuật vô tuyến và điện tử. Pin mặt trời chế tạo từ silic có khả năng chuyển năng lượng ánh sáng mặt trời thành điện năng, cung cấp cho các thiết bị trên tàu vũ trụ.

Trong luyện kim, hợp kim ferosilic được dùng để chế tạo thép chịu axit.

• Trong phòng thí nghiệm, silic được điều chế bằng cách đốt cháy một hỗn hợp gồm bột magie và cát nghiền mịn :

$$SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{t^o} Si + 2MgO$$

• Trong công nghiệp, silic được điều chế bằng cách dùng than cốc khử silic đioxit trong lò điện ở nhiệt độ cao :

$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{t^o} Si + 2CO$$

II - HỢP CHẤT CỦA SILIC

1. Silic đioxit

• Silic đioxit (SiO_2) là chất ở dạng tinh thể , nóng chảy ở 1713°C, không tan trong nước. Trong tự nhiên, SiO_2 tinh thể chủ yếu ở dạng khoáng vật thạch anh. Thạch anh tồn tại ở dạng tinh thể lớn, không màu, trong suốt (hình 3.7). Cát là SiO_2 có chứa nhiều tạp chất.

Hình 3.7. Các tinh thể thạch anh

• Silic đioxit là *oxit axit*, tan chậm trong dung dịch kiềm đặc nóng, tan dễ trong kiềm nóng chảy hoặc cacbonat kim loại kiềm nóng chảy, tạo thành silicat.

Thí dụ :

$$SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^o} Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t^o} Na_2SiO_3 + CO_2$$

• Silic đioxit tan trong axit flohiđric :

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

Dựa vào phản ứng này người ta dùng dung dịch HF để khắc chữ và hình trên thuỷ tinh.

2. Axit silixic và muối silicat

a) Axit silixic

Axit silixic (H_2SiO_3) là chất ở dạng keo, không tan trong nước, khi đun nóng dễ mất nước :

$$H_2SiO_3 \xrightarrow{t^o} SiO_2 + H_2O$$

Khi sấy khô, axit silixic mất một phần nước, tạo thành một vật liệu xốp là *silicagen* (hình 3.8). Silicagen được dùng để hút ẩm và hấp phụ nhiều chất.

Hình 3.8. Silicagen

Axit silixic là axit rất yếu, yếu hơn cả axit cacbonic, nên dễ bị khí CO_2 đẩy ra khỏi dung dịch muối của nó :

$$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + Na_2CO_3$$

b) Muối silicat

Axit silixic dễ tan trong dung dịch kiềm, tạo thành muối silicat. Chỉ có silicat kim loại kiềm tan được trong nước. Dung dịch đậm đặc của Na_2SiO_3 và K_2SiO_3 được gọi là *thuỷ tinh lỏng*. Vải hoặc gỗ tẩm thuỷ tinh lỏng sẽ khó bị cháy. Thuỷ tinh lỏng còn được dùng để chế tạo keo dán thuỷ tinh và sứ.

Ở trong dung dịch, silicat kim loại kiềm bị thuỷ phân mạnh tạo ra môi trường kiềm. *Thí dụ :*

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2SiO_3$$

BÀI TẬP

1. Số oxi hoá cao nhất của silic thể hiện ở hợp chất nào trong các chất sau ?

   A. SiO ; B. SiO_2 ; C. SiH_4 ; D. Mg_2Si.

2. Viết các phương trình hoá học theo sơ đồ sau đây :

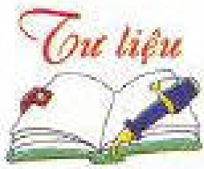
   Silic đioxit → natri silicat → axit silixic → silic đioxit → silic.

3. Từ silic đioxit và các chất cần thiết khác, hãy viết các phương trình hoá học để điều chế axit silixic.

4. Natri florua dùng làm chất bảo quản gỗ được điều chế bằng cách nung hỗn hợp canxi florua, sođa và cát. Viết phương trình hoá học để giải thích cách làm trên.

5. Khi đốt cháy hỗn hợp khí SiH_4 và CH_4 thu được một sản phẩm rắn cân nặng 6,00 g và sản phẩm khí. Cho sản phẩm khí đó đi qua dung dịch $Ca(OH)_2$ lấy dư thu được 30,00 g kết tủa.

   Xác định thành phần % thể tích của hỗn hợp khí.



VAI TRÒ SINH HỌC CỦA SILIC

Silic rất cần cho thực vật cũng như cho động vật và người.

Thực vật sử dụng silic để tạo các mô thực bì. Silic làm cho thành tế bào cứng hơn và bền hơn, chống được sự phá huỷ của côn trùng và sự xâm nhập của nấm mốc.

Silic có trong hầu hết tế bào của động vật và người, đặc biệt ở tuyến tuỵ, gan, lông, tóc, xương, răng, sụn rất giàu silic. Trong xương, răng và sụn của bệnh nhân lao lượng silic giảm đáng kể so với người khoẻ mạnh. Ở những người bị bệnh eczema, vẩy nến, hàm lượng silic trong máu giảm rõ rệt, còn khi bị bệnh đại tràng thì ngược lại, hàm lượng silic trong máu tăng lên.

Bài 23

CÔNG NGHIỆP SILICAT

- Biết thành phần hoá học và tính chất của thuỷ tinh, đồ gốm và xi măng.
- Biết phương pháp sản xuất các loại vật liệu trên từ những nguyên liệu trong tự nhiên.

Công nghiệp silicat bao gồm các ngành sản xuất thuỷ tinh, đồ gốm, xi măng từ những hợp chất tự nhiên của silic và các hoá chất khác.

I - THUỶ TINH

1. Thành phần hoá học và tính chất của thuỷ tinh

Thuỷ tinh loại thông thường được dùng làm cửa kính, chai, lọ,... là hỗn hợp của natri silicat, canxi silicat và silic đioxit, có thành phần gần đúng viết dưới dạng các oxit là $Na_2O.CaO.6SiO_2$. Thuỷ tinh loại này được sản xuất bằng cách nấu chảy một hỗn hợp gồm cát trắng, đá vôi và sođa ở 1400°C :

$$6SiO_2 + CaCO_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t^o} Na_2O.CaO.6SiO_2 + 2CO_2$$

Thuỷ tinh không có cấu trúc tinh thể mà là chất vô định hình, nên không có nhiệt độ nóng chảy xác định. Khi đun nóng nó mềm dần rồi mới chảy, do đó có thể tạo ra những đồ vật và dụng cụ có hình dạng như ý muốn.

2. Một số loại thuỷ tinh

Ngoài loại thuỷ tinh thông thường nêu trên, còn có một số loại thuỷ tinh khác, với thành phần hoá học và công dụng khác nhau.

– Khi nấu thuỷ tinh, nếu thay Na_2CO_3 bằng K_2CO_3 thì được thuỷ tinh kali, có nhiệt độ hoá mềm và nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Thuỷ tinh kali được dùng làm dụng cụ thí nghiệm, lăng kính, thấu kính,...

– Thuỷ tinh chứa nhiều chì oxit dễ nóng chảy và trong suốt, được gọi là thuỷ tinh pha lê

– Thuỷ tinh thạch anh được sản xuất bằng cách nấu chảy silic đioxit tinh khiết. Loại thuỷ tinh này có nhiệt độ hoá mềm cao, có hệ số nở nhiệt rất nhỏ, nên không bị nứt khi nóng lạnh đột ngột.

– Khi cho thêm oxit của một số kim loại, thuỷ tinh sẽ có màu khác nhau, do tạo nên các silicat có màu. *Thí dụ*, crom (III) oxit (Cr_2O_3) cho thuỷ tinh màu lục, coban oxit (CoO) cho thuỷ tinh màu xanh nước biển.

II - ĐỒ GỐM

Đồ gốm là vật liệu được chế tạo chủ yếu từ đất sét và cao lanh. Tuỳ theo công dụng, người ta phân biệt gốm xây dựng, vật liệu chịu lửa, gốm kĩ thuật và gốm dân dụng.

1. Gạch và ngói

Gạch và ngói thuộc loại gốm xây dựng. Phối liệu để sản xuất chúng gồm đất sét loại thường và một ít cát, được nhào với nước thành khối dẻo, sau đó tạo hình, sấy khô và nung ở 900 – 1000°C sẽ được gạch và ngói. Sau khi nung, gạch và ngói thường có màu đỏ gây nên bởi sắt oxit ở trong đất sét.

2. Gạch chịu lửa

Gạch chịu lửa thường được dùng để lót lò cao, lò luyện thép, lò nấu thuỷ tinh,.... Có hai loại gạch chịu lửa chính : gạch đinat và gạch samôt. Phối liệu để chế tạo gạch đinat gồm 93 – 96% SiO_2, 4 – 7% CaO và đất sét ; nhiệt độ nung khoảng 1300 – 1400°C. Gạch đinat chịu được nhiệt độ khoảng 1690 – 1720°C.

Phối liệu để chế tạo gạch samôt gồm bột samôt trộn với đất sét và nước. Sau khi đóng khuôn và sấy khô, vật liệu được nung ở 1300 – 1400°C. Bột samôt là đất sét được nung ở nhiệt độ rất cao rồi nghiền nhỏ.

Hình 3.9. Một số đồ sứ dân dụng

3. Sành, sứ và men

a) Đất sét sau khi nung ở nhiệt độ khoảng 1200 – 1300°C thì biến thành sành. Sành là vật liệu cứng, gõ kêu, có màu nâu hoặc xám. Để có độ bóng và lớp bảo vệ không thấm nước, người ta tạo một lớp men mỏng ở mặt ngoài của đồ sành.

Hình 3.10. Một số dụng cụ bằng sứ trong phòng thí nghiệm
1 – bát sứ ; 2 – cốc sứ ; 3 – chén sứ có nắp ;
4 – phễu sứ ; 5 – cối sứ ; 6 – chày sứ

b) Sứ là vật liệu cứng, xốp, có màu trắng, gõ kêu. Phối liệu để sản xuất sứ gồm cao lanh, fenspat, thạch anh và một số oxit kim loại. Đồ sứ được nung hai lần, lần đầu ở 1000°C, sau đó tráng men và trang trí, rồi nung lần thứ hai ở nhiệt độ cao hơn, khoảng 1400 – 1450°C. Sứ có nhiều loại : sứ dân dụng (hình 3.9), sứ kĩ thuật. Sứ kĩ thuật được dùng để chế tạo các vật liệu cách điện, tụ điện, buzi đánh lửa, các dụng cụ thí nghiệm (hình 3.10).

c) Men có thành phần chính giống sứ, nhưng dễ nóng chảy hơn. Men được phủ lên bề mặt sản phẩm, sau đó nung lên ở nhiệt độ thích hợp để men biến thành một lớp thuỷ tinh che kín bề mặt sản phẩm.

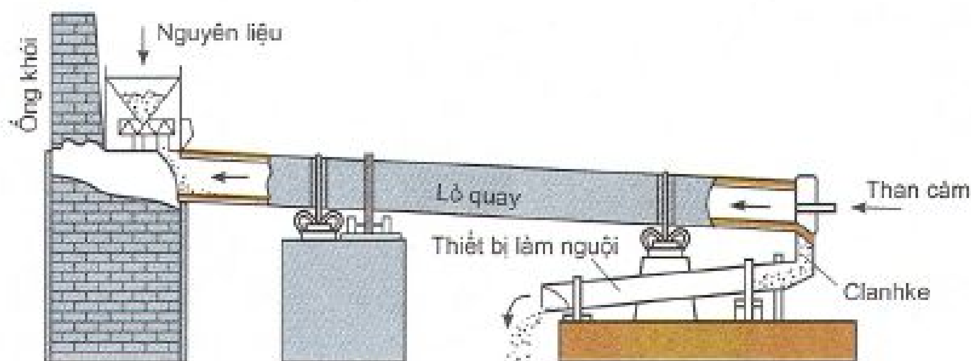
Làng gốm Bát Tràng, các nhà máy sứ Hải Dương, Đồng Nai,... là những cơ sở sản xuất đồ sứ nổi tiếng.

III – XI MĂNG

1. Thành phần hoá học và phương pháp sản xuất

a) Xi măng thuộc loại vật liệu kết dính, được dùng trong xây dựng. Quan trọng và thông dụng nhất là xi măng Pooclăng. Đó là chất bột mịn, màu lục xám, thành phần chính gồm canxi silicat và canxi aluminat : Ca_3SiO_5 (hoặc $3CaO.SiO_2$), Ca_2SiO_4 (hoặc $2CaO.SiO_2$), $Ca_3(AlO_3)_2$ (hoặc $3CaO.Al_2O_3$).

b) Xi măng Pooclăng được sản xuất bằng cách nghiền nhỏ đá vôi, trộn với đất sét có nhiều SiO_2 và một ít quặng sắt bằng phương pháp khô hoặc phương pháp ướt, rồi nung hỗn hợp trong lò quay (hình 3.11) hoặc lò đứng ở 1400 – 1600°C. Sau khi nung, thu được một hỗn hợp màu xám gọi là clanhke. Để nguội, rồi nghiền clanhke với một số chất phụ gia thành bột mịn, sẽ được xi măng.



Hình 3.11. Lò quay sản xuất clanhke

2. Quá trình đông cứng xi măng

Trong xây dựng, xi măng được trộn với nước thành khối nhão, sau vài giờ sẽ bắt đầu đông cứng lại. Quá trình đông cứng của xi măng chủ yếu là sự kết hợp của các hợp chất có trong xi măng với nước, tạo nên những tinh thể hiđrat đan xen vào nhau thành khối cứng và bền :

$$3CaO.SiO_2 + 5H_2O \rightarrow Ca_2SiO_4.4H_2O + Ca(OH)_2$$

$$2CaO.SiO_2 + 4H_2O \rightarrow Ca_2SiO_4.4H_2O$$

$$3CaO.Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow Ca_3(AlO_3)_2.6H_2O$$

Hiện nay, người ta còn sản xuất các loại xi măng có những tính năng khác nhau : xi măng chịu axit, xi măng chịu nước biển,...

Ở nước ta có nhiều nhà máy xi măng lớn như nhà máy xi măng : Hải Phòng (hình 3.12), Hoàng Thạch, Bỉm Sơn, Chinfon, Hoàng Mai, Hà Tiên,...

Hình 3.12. Nhà máy xi măng Hải Phòng

BÀI TẬP

1. Nghiền thuỷ tinh loại thường thành bột, rồi cho vào nước đã có vài giọt phenolphtalein, thì nước sẽ có màu hồng. Giải thích và viết phương trình hoá học của phản ứng.

2. Một loại thuỷ tinh chứa 13,0% Na_2O ; 11,7% CaO và 75,3% SiO_2 về khối lượng. Thành phần của loại thuỷ tinh này biểu diễn dưới dạng các oxit là

A. $2Na_2O.CaO.6SiO_2$. B. $2Na_2O. 6CaO. SiO_2$.

C. $Na_2O.CaO.6SiO_2$. D. $Na_2O.6CaO.SiO_2$.

3. Một loại thuỷ tinh dùng để chế tạo dụng cụ nhà bếp có thành phần khối lượng như sau : SiO_2 – 75,0% ; CaO – 9,00% ; Na_2O – 16,0%. Trong loại thuỷ tinh này 1 mol CaO kết hợp với

A. 1,6 mol Na_2O và 7,8 mol SiO_2. B. 1,6 mol Na_2O và 8,2 mol SiO_2.

C. 2,1 mol Na_2O và 7,8 mol SiO_2. D. 2,1 mol Na_2O và 8,2 mol SiO_2.

4. Các silicat của canxi có thành phần : CaO – 73,7% ; SiO_2 – 26,3% và CaO – 65,1%, SiO_2 – 34,9% là những thành phần chính của xi măng Pooclăng. Trong mỗi hợp chất silicat trên 1,0 mol SiO_2 kết hợp với

A. 3,0 và 2,0 mol CaO. B. 2,0 và 3,0 mol CaO.

C. 3,0 và 1,5 mol CaO. D. 2,8 và 2,0 mol CaO.

5. Viết phương trình hoá học của phản ứng mô tả thuỷ tinh bị axit HF ăn mòn. Biết rằng thành phần chủ yếu của thuỷ tinh là Na_2SiO_3 ($Na_2O.SiO_2$) và $CaSiO_3$ ($CaO.SiO_2$).

MÁC XI MĂNG CHO BIẾT ĐIỀU GÌ ?

Xi măng có nhiều mác khác nhau : Theo tiêu chuẩn Việt Nam, loại xi măng Pooclăng hỗn hợp (Portland blended cement, PCB) có các mác PCB 30, PCB 40,... ; loại xi măng Pooclăng trắng (White portland cement, PCW) có các mác PCW 30, PCW 40,...

Các trị số 30, 40,... chỉ giới hạn tải trọng (cường độ nén) tính bằng niuton trên milimet vuông (N/mm^2), mà mẫu vữa xi măng đã hoá rắn có thể chịu được không bị biến dạng sau 28 ngày bảo dưỡng từ khi trộn xi măng với nước.

SỢI THUỶ TINH VÀ SỢI QUANG

1. Khi kéo thuỷ tinh nóng chảy qua một thiết bị có nhiều lỗ nhỏ, ta được những sợi có đường kính từ 2 đến 10μm (1 micromet = 10^{-6}m) gọi là sợi thuỷ tinh.

Bằng phương pháp li tâm hoặc thổi không khí nén vào dòng thuỷ tinh nóng chảy ta thu được những sợi ngắn gọi là bông thuỷ tinh. Sợi thuỷ tinh không giòn và rất dai, có độ chịu nhiệt, độ bền hoá học và độ cách điện cao, độ dẫn nhiệt thấp.

Nguyên liệu để sản xuất sợi thuỷ tinh dễ kiếm, rẻ tiền, việc sản xuất khá đơn giản, nên hiện nay được dùng rộng rãi trong các lĩnh vực kĩ thuật khác nhau : sản xuất chất dẻo thuỷ tinh ; làm vật liệu lọc ; chế tạo vật liệu cách điện ; may áo bảo hộ lao động chống cháy, chống axit ; lót cách nhiệt cho các cột chưng cất, làm vật liệu kết cấu trong chế tạo máy, xây dựng, chế tạo sợi quang,...

2. Sợi quang, còn gọi là sợi dẫn quang, là loại sợi bằng thuỷ tinh thạch anh được chế biến đặc biệt, có độ tinh khiết cao, có đường kính từ vài micromet đến vài chục micromet. Do có cấu tạo đặc biệt, nên sợi quang truyền được xung ánh sáng mà cường độ bị suy giảm rất ít. Sợi quang được dùng để tải thông tin đã được mã hoá dưới dạng tín hiệu xung laze. Một cặp sợi quang nhỏ như sợi tóc cũng có thể truyền được 10000 cuộc trao đổi điện thoại cùng một lúc. Hiện nay, sợi quang là cơ sở cho phương tiện truyền tin hiện đại, phát triển công nghệ thông tin, mạng internet điều khiển tự động, máy đo quang học,...

Cáp quang là các sợi quang được bọc các lớp đồng, thép và nhựa.

LUYỆN TẬP
Tính chất của cacbon, silic và hợp chất của chúng

- Nắm vững các tính chất cơ bản của cacbon, silic, các hợp chất cacbon monooxit, cacbon đioxit, axit cacbonic, muối cacbonat, axit silixic và muối silicat.
- Vận dụng các kiến thức cơ bản nêu trên để giải các bài tập.

I – KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

	Cacbon	Silic
Đơn chất	• Các dạng thù hình : kim cương, than chì, fuleren. • Cacbon chủ yếu thể hiện tính khử : $\overset{0}{C} + 2CuO \xrightarrow{t^o} 2Cu + \overset{+4}{C}O_2$ • Cacbon thể hiện tính oxi hoá : $\overset{0}{C} + 2H_2 \xrightarrow{t^o, xt} \overset{-4}{C}H_4$ $3\overset{0}{C} + 4Al \xrightarrow{t^o} Al_4\overset{-4}{C}_3$	• Các dạng thù hình : Silic tinh thể và silic vô định hình. • Silic thể hiện tính khử : $\overset{0}{Si} + 2F_2 \longrightarrow \overset{+4}{Si}F_4$ • Silic thể hiện tính oxi hoá : $\overset{0}{Si} + 2Mg \xrightarrow{t^o} Mg_2\overset{-4}{Si}$
Oxit	**CO, CO_2** CO : • là oxit trung tính • có tính khử mạnh : $4\overset{+2}{C}O + Fe_3O_4 \xrightarrow{t^o} 3Fe + 4\overset{+4}{C}O_2$ CO_2 : • là oxit axit. • có tính oxi hoá : $\overset{+4}{C}O_2 + 2Mg \xrightarrow{t^o} \overset{0}{C} + 2MgO$ • tan trong nước, tạo ra dung dịch axit cacbonic.	**SiO_2** • Tan được trong kiềm nóng chảy : $SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$ • Tác dụng với dung dịch axit HF : $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$
Axit	**Axit cacbonic (H_2CO_3)** • không bền, phân huỷ thành CO_2 và H_2O. • là axit yếu, trong dung dịch phân li hai nấc.	**Axit silixic (H_2SiO_3)** • là axit ở dạng rắn, ít tan trong nước. • là axit rất yếu, yếu hơn cả axit cacbonic.

	Muối cacbonat	Muối silicat
Muối	• Muối cacbonat của kim loại kiềm dễ tan trong nước và bền với nhiệt. Các muối cacbonat khác ít tan và bị nhiệt phân : $CaCO_3 \xrightarrow{t^o} CaO + CO_2$ • Muối hiđrocacbonat dễ tan và dễ bị nhiệt phân : $Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^o} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$	• Muối silicat của kim loại kiềm dễ tan trong nước. • Dung dịch đậm đặc của Na_2SiO_3, K_2SiO_3 được gọi là thuỷ tinh lỏng, dùng để sản xuất xi măng chịu axit, chất kết dính trong xây dựng,...

II - BÀI TẬP

1. Viết công thức cấu tạo của : a) canxi cacbua ; b) nhôm cacbua ; c) cacbon tetraflorua. Trong các hợp chất trên số oxi hoá của cacbon là bao nhiêu ?

2. a) Tại sao cacbon monooxit cháy được, còn cacbon đioxit không cháy được trong khí quyển oxi ?

b) Hãy phân biệt khí CO và khí H_2 bằng phương pháp hoá học. Viết phương trình hoá học của phản ứng để minh hoạ.

3. a) Làm thế nào để phân biệt khí CO_2 và khí O_2 :

– bằng phương pháp vật lí

– bằng phương pháp hoá học ?

b) Làm thế nào để phân biệt muối natri cacbonat và muối natri sunfit ?

4. Khi nung một hỗn hợp gồm cát trắng và than cốc trong lò điện đến 3500°C, thì thu được một hợp chất chứa khoảng 70% Si và khoảng 30%C. Viết phương trình hoá học của phản ứng đó, biết rằng một trong các sản phẩm của phản ứng là cacbon monooxit.

5. Cho khí CO_2 tan vào nước cất có pha vài giọt quỳ tím. Màu của dung dịch chuyển thành

A. xanh. B. tím. C. đỏ. D. không màu.

Sau khi đun nóng dung dịch một thời gian thì màu chuyển thành

A. xanh. B. tím. C. đỏ. D. không màu.

6. Viết các phương trình hoá học của phản ứng biểu diễn sơ đồ chuyển hoá sau :

$$CO_2 \xrightarrow{(1)} CaCO_3 \xrightarrow{(2)} Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{(3)} CO_2 \xrightarrow{(4)} C \xrightarrow{(5)} CO \xrightarrow{(6)} CO_2$$

7. Xác định thể tích hiđro (đktc) thoát ra khi cho lượng dư dung dịch natri hiđroxit tác dụng với một hỗn hợp thu được bằng cách nấu chảy 6 g magie với 4,5 g silic đioxit. Giả sử phản ứng được tiến hành với hiệu suất 100%.

Chương **4**

ĐẠI CƯƠNG VỀ HOÁ HỌC HỮU CƠ

- Hợp chất hữu cơ và hoá học hữu cơ.
- Công thức phân tử hợp chất hữu cơ.
- Cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ.
- Phản ứng hữu cơ.

Phòng thí nghiệm phân tích hữu cơ

HOÁ HỌC HỮU CƠ VÀ HỢP CHẤT HỮU CƠ

- Biết khái niệm hợp chất hữu cơ, hoá học hữu cơ và đặc điểm chung của hợp chất hữu cơ.
- Biết một vài phương pháp tách biệt và tinh chế hợp chất hữu cơ.

I – HỢP CHẤT HỮU CƠ VÀ HOÁ HỌC HỮU CƠ

1. Khái niệm hợp chất hữu cơ và hoá học hữu cơ

Có hàng chục triệu hợp chất của cacbon với các nguyên tố trong bảng tuần hoàn là hợp chất hữu cơ. Chỉ có một số rất ít hợp chất của cacbon như CO, CO_2, muối cacbonat, xianua, cacbua,... là hợp chất vô cơ.

Hợp chất hữu cơ là hợp chất của cacbon (trừ CO, CO_2, muối cacbonat, xianua, cacbua,...).

Hoá học hữu cơ là ngành Hoá học chuyên nghiên cứu các hợp chất hữu cơ.

2. Đặc điểm chung của các hợp chất hữu cơ

a) Về thành phần và cấu tạo

Hợp chất hữu cơ nhất thiết phải chứa cacbon. Các nguyên tử cacbon thường liên kết với nhau đồng thời liên kết với nguyên tử của các nguyên tố khác như H, O, N, S, P, halogen,... Liên kết hoá học ở các hợp chất hữu cơ thường là liên kết cộng hoá trị

b) Về tính chất vật lí

Các hợp chất hữu cơ thường có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi thấp (dễ bay hơi) và thường không tan hoặc ít tan trong nước, nhưng tan trong dung môi hữu cơ.

c) Về tính chất hoá học

Đa số các hợp chất hữu cơ khi bị đốt thì cháy, chúng kém bền với nhiệt nên dễ bị phân huỷ bởi nhiệt. Phản ứng của các hợp chất hữu cơ thường xảy ra chậm, không hoàn toàn, không theo một hướng nhất định, thường cần đun nóng hoặc cần có xúc tác

II - PHƯƠNG PHÁP TÁCH BIỆT VÀ TINH CHẾ HỢP CHẤT HỮU CƠ

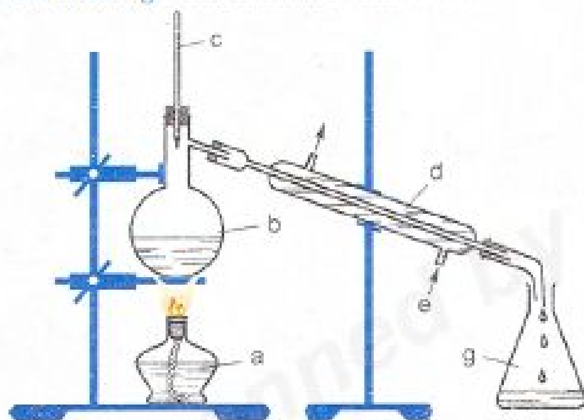
Muốn có chất hữu cơ tinh khiết cần phải sử dụng các phương pháp thích hợp để tách chúng ra khỏi hỗn hợp. Một số phương pháp tách biệt và tinh chế thường dùng như sau.

1. Phương pháp chưng cất

Khi đun sôi một hỗn hợp lỏng, chất nào có nhiệt độ sôi thấp hơn sẽ chuyển thành hơi sớm hơn và nhiều hơn. Khi gặp lạnh, hơi sẽ ngưng tụ thành dạng lỏng chứa chủ yếu là chất có nhiệt độ sôi thấp hơn. Quá trình đó gọi là sự chưng cất.

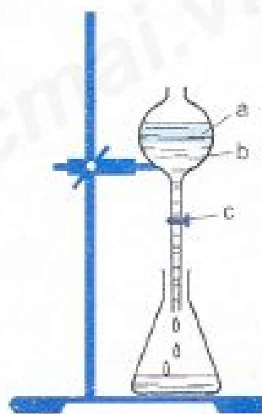
Thí dụ : Sau khi ủ men rượu, người ta thu được một hỗn hợp chủ yếu gồm nước, etanol (ancol etylic) và bã rượu. Etanol sôi ở 78,3°C nên khi đem chưng cất (nấu rượu) đầu tiên người ta thu được dung dịch chứa nhiều etanol hơn nước. Sau đó hàm lượng etanol giảm dần.

Để tách các chất lỏng có nhiệt độ sôi khác nhau nhiều, người ta dùng cách *chưng cất thường* như mô tả ở hình 4.1.



Hình 4.1. Chưng cất thường

a) Đèn cồn ; b) Bình cầu có nhánh ; c) Nhiệt kế ; d) Ống sinh hàn ; e) Nước làm lạnh ; g) Bình hứng



Hình 4.2. Chiết 2 lớp chất lỏng

a) Lớp chất lỏng nhẹ hơn ; b) Lớp chất lỏng nặng hơn ; c) Khoá phễu chiết

2. Phương pháp chiết

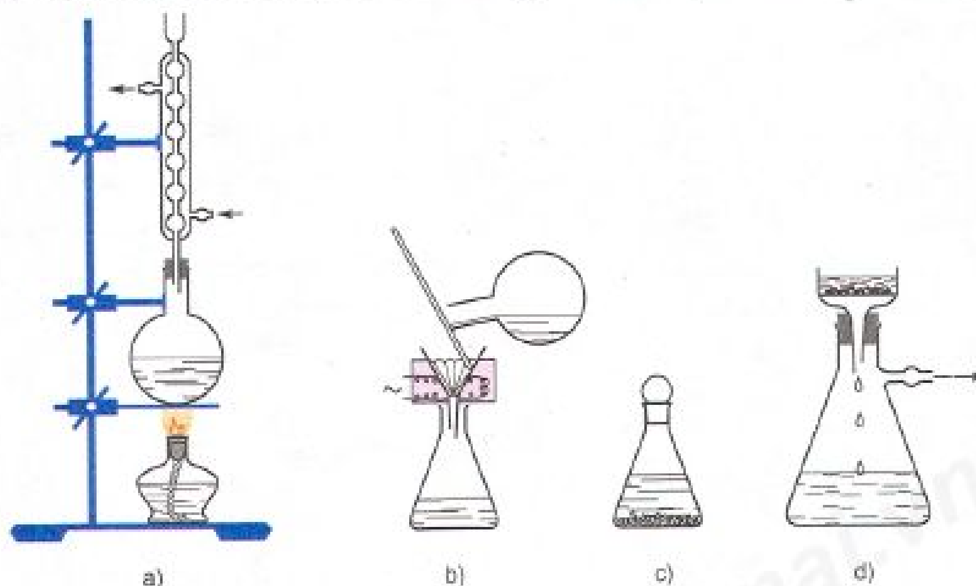
Khi hai chất lỏng không trộn lẫn được vào nhau, chất lỏng nào có khối lượng riêng nhỏ hơn sẽ tách thành lớp trên, chất lỏng nào có khối lượng riêng lớn hơn sẽ nằm ở phía dưới. Dùng phễu chiết (hình 4.2) sẽ tách riêng được hai lớp chất lỏng đó (chiết lỏng – lỏng).

Thí dụ : Sau khi chưng cất cây sả bằng hơi nước (bài Khái niệm về tecpen), người ta thu được hỗn hợp gồm lớp tinh dầu nổi trên lớp nước. Dùng phương pháp chiết sẽ tách riêng được lớp tinh dầu khỏi lớp nước (hình 4.2).

Người ta còn thường dùng chất lỏng hoà tan chất hữu cơ để tách chúng ra khỏi hỗn hợp rắn (chiết lỏng rắn).

3. Phương pháp kết tinh

Đối với hỗn hợp các chất rắn, người ta thường dựa vào độ tan khác nhau và sự thay đổi độ tan theo nhiệt độ của chúng để tách biệt và tinh chế chúng.



Hình 4.3. Các bước tiến hành kết tinh

a) Hoà tan bão hoà hỗn hợp chất rắn ở nhiệt độ sôi của dung môi ; b) Lọc nóng loại bỏ chất không tan ; c) Để nguội cho kết tinh ; d) Lọc hút để thu tinh thể

BÀI TẬP

1. Hãy nêu những điểm khác nhau cơ bản giữa hợp chất hữu cơ và hợp chất vô cơ. Có thể sử dụng điểm khác biệt nào để nhận ra một chất là hữu cơ hay vô cơ một cách đơn giản nhất ?

2. Trong các hợp chất sau, hợp chất nào là hữu cơ, hợp chất nào là vô cơ ?

   CH_4 ; $CHCl_3$; C_2H_7N ; HCN ; CH_3COONa ; $C_{12}H_{22}O_{11}$; $(C_2H_3Cl)_n$; Al_4C_3.

3. Hãy điền tên 2 loại đồ uống vào chỗ trống trong các câu sau :

   a) Trừ nước ra, thành phần chính của ...và... là chất vô cơ.

   b) Trừ nước ra, thành phần chính của ...và... là chất hữu cơ.

4. Từ thời Thượng cổ con người đã biết sơ chế các hợp chất hữu cơ. Hãy cho biết các cách làm sau đây thực chất thuộc vào loại phương pháp tách biệt và tinh chế nào ?

   a) Giã lá cây chàm, cho vào nước, lọc lấy dung dịch màu để nhuộm sợi, vải.

   b) Nấu rượu uống.

   c) Ngâm rượu thuốc, rượu rắn.

   d) Làm đường cát, đường phèn từ nước mía.

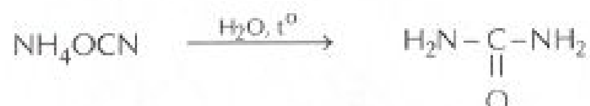
5. Mật ong để lâu thường thấy có những hạt rắn xuất hiện ở đáy chai. Đó là hiện tượng gì, vì sao ? Làm thế nào để chứng tỏ những hạt rắn đó là chất hữu cơ ?

HOÁ HỌC HỮU CƠ RA ĐỜI KHI NÀO ?

Vào khoảng cuối thế kỉ XVIII đầu thế kỉ XIX, khi bắt đầu hệ thống hoá các kiến thức hoá học, các nhà khoa học đã dùng khái niệm hợp chất hữu cơ để chỉ các chất được tạo ra từ cơ thể các sinh vật nhằm phân biệt với các hợp chất vô cơ được tạo ra từ các khoáng vật.

Thời đó, người ta cho rằng hợp chất hữu cơ chỉ được tạo thành dưới tác dụng của "lực sống" trong cơ thể các sinh vật. Vì thế, mặc nhiên người ta không nghĩ tới việc tổng hợp chúng trong phòng thí nghiệm.

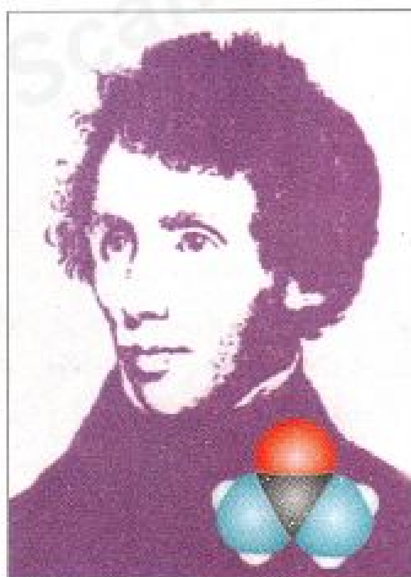
Năm 1828, F. Vô-lơ (F. Wohler) tổng hợp được ure (chất có trong nước tiểu) bằng cách đun nóng amoni xianat trong bình thuỷ tinh, mà như ông nói "không cần đến con mèo, con chó hay con lạc đà nào cả" :



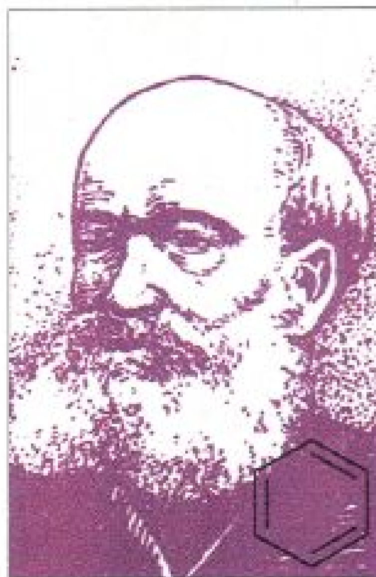
$$NH_4OCN \xrightarrow{H_2O,\ t^o} H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

Sau đó, vào năm 1845, H. Côn-be (H. Kolbe) tổng hợp được axit axetic, năm 1862, Bec-tơ-lô (Berthelot) tổng hợp được benzen từ axetilen, rồi nhiều hợp chất hữu cơ khác cũng được tổng hợp. Tất cả đều không cần đến "lực sống". Những thành công đó đã làm thay đổi quan niệm về hợp chất hữu cơ và góp phần làm cho hoá học hữu cơ trở thành một ngành khoa học thực sự.

Trong cuốn sách xuất bản năm 1861, A. Kê-ku-lê (August Kekule) đã cho hoá học hữu cơ một định nghĩa hiện đại "**là sự nghiên cứu các hợp chất của cacbon**".



F.Vô-lơ



A.Kê-ku-lê

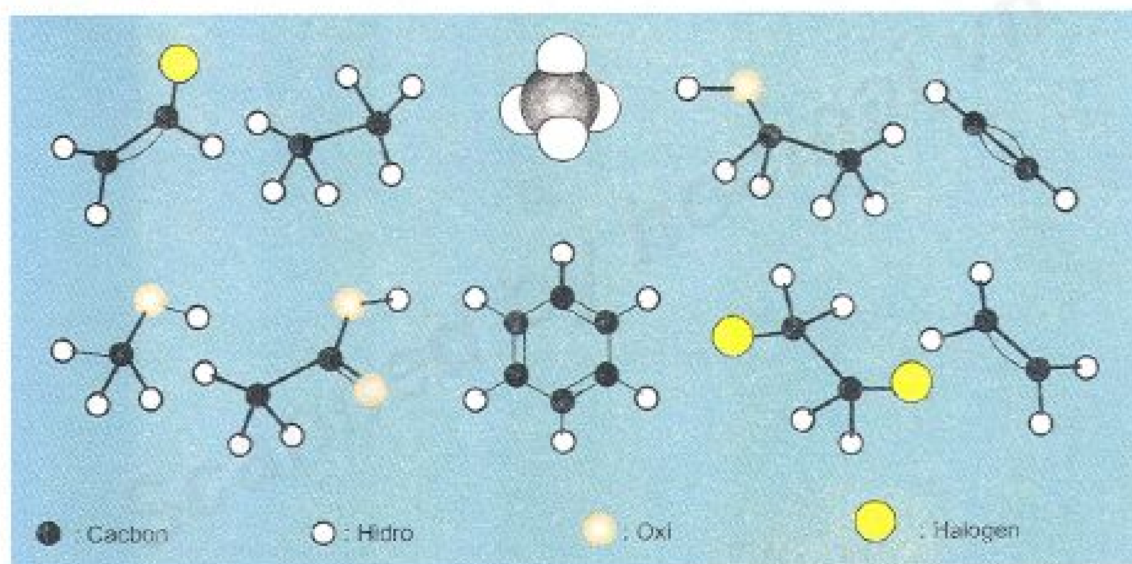
Bài 26

PHÂN LOẠI VÀ GỌI TÊN HỢP CHẤT HỮU CƠ

- Biết phân loại hợp chất hữu cơ.
- Có khái niệm về một số loại danh pháp phổ biến.
- Biết gọi tên mạch cacbon chính gồm từ 1 đến 10 nguyên tử C.

I – PHÂN LOẠI HỢP CHẤT HỮU CƠ

1. Phân loại



Hình 4.4. Một số phân tử hợp chất hữu cơ đã gặp ở lớp 9

Hợp chất hữu cơ được phân thành hiđrocacbon và dẫn xuất của hiđrocacbon.

• **Hiđrocacbon** là những hợp chất được tạo thành từ hai nguyên tố C và H. Hiđrocacbon lại được phân thành hiđrocacbon no (*thí dụ* : CH_4, C_2H_6) ; hiđrocacbon không no (*thí dụ* : $CH_2 = CH_2$) ; hiđrocacbon thơm (*thí dụ* : C_6H_6).

• **Dẫn xuất của hiđrocacbon** là những hợp chất mà trong phân tử ngoài C, H ra còn có một hay nhiều nguyên tử của các nguyên tố khác như O, N, S, halogen,... Dẫn xuất của hiđrocacbon lại được phân thành dẫn xuất halogen như CH_3Cl, $CH_2Br - CH_2Br$,... ; ancol như CH_3OH, C_2H_5OH ,... ; axit như HCOOH, CH_3COOH,...

2. Nhóm chức

Thí dụ : • Đimetyl ete ($H_3C{-}O{-}CH_3$) không phản ứng với natri. Metanol (CH_3OH) và etanol ($H_3C{-}CH_2OH$) phản ứng với natri giải phóng hiđro.

$$CH_3 - \mathbf{OH} + Na \rightarrow CH_3 - ONa + \frac{1}{2}H_2$$

$$H_3C - CH_2 - \mathbf{OH} + Na \rightarrow H_3C - CH_2 - ONa + \frac{1}{2}H_2$$

• Etanol và metanol đều phản ứng với hiđro bromua, *thí dụ* :

$$H_3C - CH_2 - \mathbf{OH} + HBr \rightarrow H_3C - CH_2 - Br + H_2O$$

Nhận xét : Nhóm **OH** đã gây ra các phản ứng phân biệt etanol, metanol với đimetyl ete và với các loại hợp chất khác nên nhóm **OH** được gọi là **nhóm chức**.

Nhóm chức là nhóm nguyên tử gây ra những phản ứng đặc trưng của phân tử hợp chất hữu cơ.

Cấu tạo của nhóm chức thường được viết rõ ràng, đầy đủ, phần còn lại của phân tử có thể được viết tắt là R. *Thí dụ* : $CH_3{-}CH_2{-}OH$ và $CH_3{-}OH$ đều được ghi bởi công thức chung là R–OH.

II - DANH PHÁP HỢP CHẤT HỮU CƠ

1. Tên thông thường

Tên thông thường của hợp chất hữu cơ thường được đặt theo nguồn gốc tìm ra chúng, đôi khi có thể có phần đuôi để chỉ rõ hợp chất thuộc loại nào.

Thí dụ :

$HCOOH$: axit fomic
(formica : kiến)

CH_3COOH : axit axetic
(acetus : giấm)

$C_{10}H_{20}O$: mentol
(mentha piperita : bạc hà)

Bảng 4.1. Tên số đếm và tên mạch cacbon chính

Số đếm		Mạch cacbon chính		
1	mono	C	met	Không xuất phát từ số đếm
2	đi	C–C	et	
3	tri	C–C–C	prop	
4	tetra	C–C–C–C	but	
5	penta	C–C–C–C–C	pent	
6	hexa	C–C–C–C–C–C	hex	Xuất phát từ số đếm
7	hepta	C–C–C–C–C–C–C	hept	
8	octa	C–C–C–C–C–C–C–C	oct	
9	nona	C–C–C–C–C–C–C–C–C	non	
10	đeca	C–C–C–C–C–C–C–C–C–C	đec	

BÀI TẬP

1. Hãy chọn câu đúng trong các câu sau :

A. Hợp chất hữu cơ nào cũng có cả 3 tên : tên thông thường, tên gốc – chức và tên thay thế.

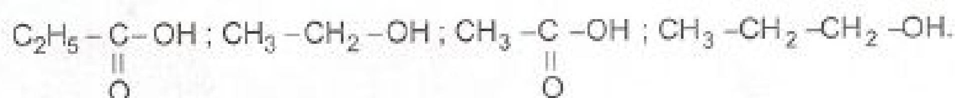
B. Hợp chất hữu cơ nào cũng có tên gốc – chức.

C. Hợp chất hữu cơ nào cũng có tên hệ thống.

D. Hợp chất hữu cơ nào cũng có tên thay thế.

2. Dựa vào tính chất hoá học của CH_2=CH_2 và CH≡CH (đã học ở lớp 9) hãy viết phương trình hoá học khi cho CH_3–CH = CH–CH_3 và CH_3–C ≡ C–CH_3 tác dụng với Br_2, H_2 và cho biết những nhóm nguyên tử nào trong phân tử của hai hợp chất trên đã gây nên các phản ứng đó.

3. Những hợp chất nào dưới đây có cùng nhóm chức ? Hãy viết công thức của chúng dưới dạng **R–nhóm chức** và dùng công thức ở dạng đó để viết phương trình hoá học (nếu có) của chúng với NaOH (dựa vào tính chất hoá học của etanol và axit axetic) :



$C_2H_5-C(=O)-OH$; CH_3-CH_2-OH ; $CH_3-C(=O)-OH$; $CH_3-CH_2-CH_2-OH$.

4. Hãy gọi tên các hợp chất sau theo danh pháp gốc – chức :

CH_3CH_2-Br ; $CH_3-CO-O-CH_3$; $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$; $(CH_3)_2SO_4$.

5. Hãy gọi tên những mạch cacbon sau :

6. Hãy phân tích tên các chất sau thành *tên phần thế* (nếu có) + *tên mạch cacbon chính* + *tên phần định chức* :

$CH_3-CH_2-CH_3$; propan

$CH_2=CH-CH_3$; propen

$HC\equiv C-CH_3$; propin

CH_3-CH_2-COOH. axit propanoic

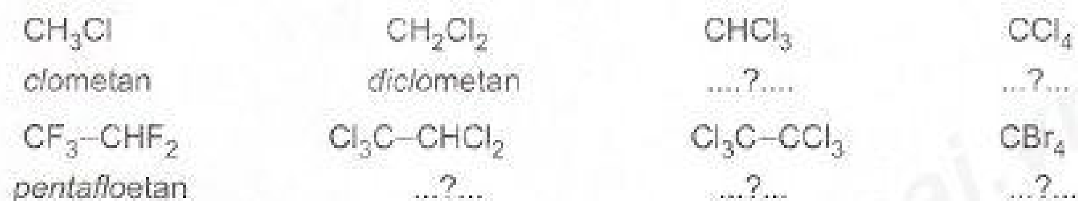
$ClCH_2-CH_2-CH_3$; 1-clopropan

$BrCH_2-CH_2Br$; 1,2-dibrometan

$CH_3-CH_2-CH_2OH$; propan-1-ol

$CH_3-CH=CH-CH_3$. but-2-en

7. Hãy dùng số đếm theo IUPAC gọi tên thay thế các hợp chất tiếp theo trong các dãy sau :

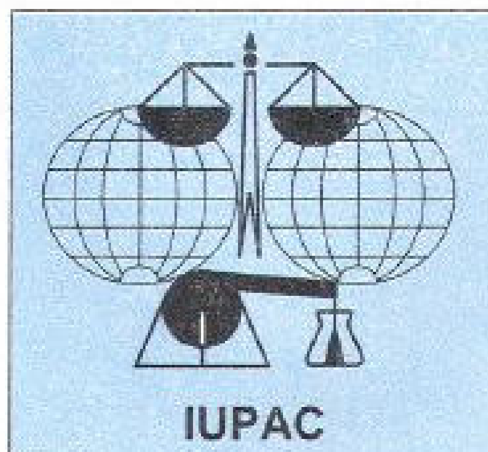


CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
clometan	*diclo*metan	....?....	...?...
CF_3-CHF_2	$Cl_3C-CHCl_2$	Cl_3C-CCl_3	CBr_4
*pentaflo*etan	...?...	...?...	...?...

IUPAC

IUPAC là tên viết tắt của Hiệp hội Quốc tế Hoá học cơ bản và ứng dụng (International Union of Pure and Applied Chemistry). Các nhà hoá học trên toàn thế giới có chung một ngôn ngữ hoá học, đó là danh pháp IUPAC.

Danh pháp IUPAC được xây dựng từ những năm 1947 – 1957, qua từng thời kì được bổ sung và hoàn thiện. IUPAC đưa ra những quy tắc chặt chẽ, hệ thống không những để gọi tên các hợp chất mà còn để gọi tên các khái niệm hoá học một cách thống nhất. Thí dụ : Theo IUPAC, nhóm chức của anken là C=C, của ankin là C≡C,... Các nhóm nguyên tử này hoàn toàn thoả mãn định nghĩa về nhóm chức đã nêu trong bài học.



Bài 27

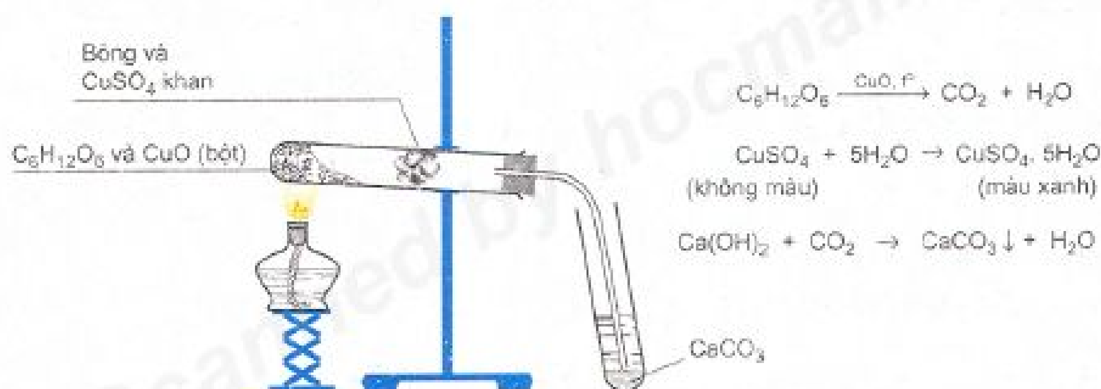
PHÂN TÍCH NGUYÊN TỐ

- Biết nguyên tắc phân tích định tính và định lượng nguyên tố.
- Biết tính hàm lượng phần trăm nguyên tố từ kết quả phân tích.

I - PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Phân tích định tính nguyên tố nhằm xác định các nguyên tố có mặt trong hợp chất hữu cơ bằng cách phân huỷ hợp chất hữu cơ thành các hợp chất vô cơ đơn giản rồi nhận biết chúng bằng các phản ứng đặc trưng.

1. Xác định cacbon và hiđro



Hình 4.5. Xác định sự có mặt của C và H

2. Xác định nitơ

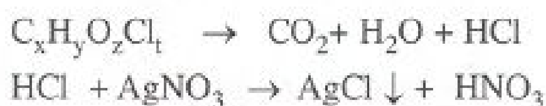
Khi đun với axit sunfuric đặc, nitơ có trong một số hợp chất hữu cơ có thể chuyển thành muối amoni và được nhận biết dưới dạng amoniac :

$$C_xH_yO_zN_t \xrightarrow{H_2SO_4,\ t^o} (NH_4)_2SO_4 + \ ...$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \xrightarrow{t^o} Na_2SO_4 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

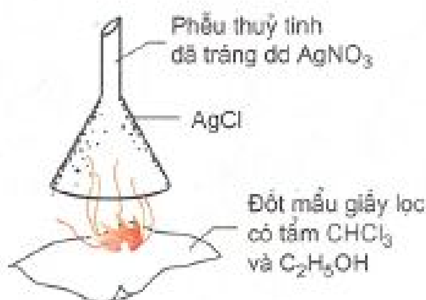
3. Xác định halogen

Khi đốt, hợp chất hữu cơ chứa clo bị phân huỷ, clo tách ra dưới dạng HCl và được nhận biết bằng bạc nitrat :



$$C_xH_yO_zCl_t \rightarrow CO_2 + H_2O + HCl$$

$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$



Hình 4.5. Xác định halogen

II – PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Phân tích định lượng nhằm xác định tỉ lệ khối lượng (hàm lượng) các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ. Người ta phân huỷ hợp chất hữu cơ thành các hợp chất vô cơ đơn giản rồi định lượng chúng bằng phương pháp khối lượng, phương pháp thể tích hoặc phương pháp khác. Kết quả được biểu diễn ra tỉ lệ % về khối lượng.

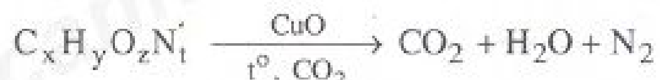
1. Định lượng cacbon, hiđro

Oxi hoá hoàn toàn một lượng xác định hợp chất hữu cơ A (m_A) rồi cho hấp thụ định lượng H_2O và CO_2 sinh ra. Hàm lượng hiđro (% H) tính từ khối lượng nước sinh ra (m_{H_2O}), hàm lượng % C tính từ khối lượng CO_2 (m_{CO_2}) sinh ra như sau :

$$\%H = \frac{m_{H_2O}.2.100\%}{18.m_A} \quad ; \quad \%C = \frac{m_{CO_2}.12.100\%}{44.m_A}$$

2. Định lượng nitơ

Nung m (*mg*) hợp chất A chứa N với CuO trong dòng khí CO_2 :



$$C_xH_yO_zN_t \xrightarrow[t^o,\ CO_2]{CuO} CO_2 + H_2O + N_2$$

Hấp thụ CO_2 và H_2O bằng dung dịch KOH 40%, đo được thể tích khí còn lại. Giả sử xác định được V (*ml*) khí nitơ (đktc) thì khối lượng nitơ (m_N) và hàm lượng phần trăm của nitơ (%N) được tính như sau :

$$m_N = \frac{28.V}{22,4}(mg) \quad ; \quad \%N = \frac{m_N.100\%}{m_A}$$

3. Định lượng các nguyên tố khác

Halogen : Phân huỷ hợp chất hữu cơ, chuyển halogen thành HX rồi định lượng dưới dạng AgX (X = Cl, Br).

Lưu huỳnh : Phân huỷ hợp chất hữu cơ rồi định lượng lưu huỳnh dưới dạng sunfat.

Oxi : Sau khi xác định C, H, N, halogen, S,... còn lại là oxi.

4. Thí dụ

Nung 4,65 mg một hợp chất hữu cơ A trong dòng khí oxi thì thu được 13,20 mg CO_2 và 3,16 mg H_2O. Ở thí nghiệm khác, nung 5,58 mg hợp chất A với CuO thì thu được 0,67 ml khí nitơ (đktc). Hãy tính hàm lượng phần trăm của C, H, N và O ở hợp chất A.

Theo các biểu thức cho ở mục 1 và 2 ta có :

$$\%C = \frac{13,20.12.100\%}{44.4,65} = 77,42\% \quad ; \quad \%N = \frac{0,67.28.100\%}{22,4.5,58} = 15,01\%$$

$$\%H = \frac{3,16.2.100\%}{18.4,65} = 7,55\%;$$

$$\%O = 100\% - (77,42\% + 7,55\% + 15,01\%) = 0,02\%$$

Hợp chất A không chứa oxi (0,02%) là không đáng kể.

BÀI TẬP

1. Phân tích định tính và định lượng C, H trong hợp chất hữu cơ giống nhau và khác nhau như thế nào ?

2. Em hãy đề nghị :

   a) Cách nhận biết H_2O, CO_2 khác với ở hình 4.5.

   b) Cách định tính halogen khác với ở hình 4.6.

   c) Chất hấp thụ định lượng H_2O và CO_2.

3. a) Để nhận biết khí amoniac sinh ra khi định tính nitơ như trình bày trong bài học nên dùng cách nào trong các cách sau ?

   A. Ngửi ; C. Dùng giấy quỳ tẩm ướt ;

   B. Dùng Ag_2O ; D. Dùng phenolphtalein.

   b) Dấu hiệu nào dưới đây cho phép khẳng định kết tủa bám trên thành phễu ở hình 4.6 là AgCl :

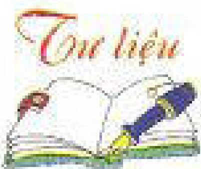
   A. Đốt không cháy ; C. Không tan trong dung dịch H_2SO_4 ;

   B. Không tan trong nước ; D. Không tan trong dung dịch HNO_3.

4. Nếu lấy một sợi dây điện gọt bỏ vỏ nhựa rồi đốt lõi đồng trên ngọn lửa đèn cồn thì thấy ngọn lửa nhuốm màu xanh lá mạ, sau đó màu ngọn lửa mất màu xanh. Nếu áp lõi dây

đồng đang nóng vào vỏ dây điện rồi đốt thì thấy ngọn lửa lại nhuốm màu xanh lá mạ. Hãy dự đoán nguyên nhân của hiện tượng và giải thích.

5. Oxi hoá hoàn toàn 4,92 mg một hợp chất A chứa C, H, N và O rồi cho sản phẩm lần lượt qua bình chứa H_2SO_4 đậm đặc, bình chứa KOH, thì thấy khối lượng bình chứa H_2SO_4 tăng thêm 1,81 mg, bình chứa KOH tăng thêm 10,56 mg. Ở thí nghiệm khác, khi nung 6,15 mg hợp chất A đó với CuO thì thu được 0,55 ml (đktc) khí nitơ. Hãy xác định hàm lượng phần trăm của C, H, O và N ở hợp chất A.



ĐO KHỐI LƯỢNG VÀ THỂ TÍCH TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Phân tích định tính nguyên tố có thể tiến hành ở các phòng thí nghiệm bình thường. Còn phân tích định lượng thì được tiến hành chỉ ở các phòng thí nghiệm chuyên biệt, bởi vì nó đòi hỏi những thiết bị đo đặc biệt chính xác.

Lượng mẫu cần cho phân tích nguyên tố thường chỉ vào khoảng 10-15 mg. Mỗi lần phân tích chỉ lấy khoảng vài mg chất. Để xác định khối lượng người ta sử dụng cân phân tích với độ chính xác tới 0,01 mg. Với cân phân tích loại đó có thể cân chính xác khối lượng từng hạt tấm, hạt cám. Những hạt bụi cũng sẽ làm sai lệch phép cân. Để đo thể tích, người ta dùng những dụng cụ chính xác tới phần ngàn ml nghĩa là đo được cả những giọt sương mù trong không khí.

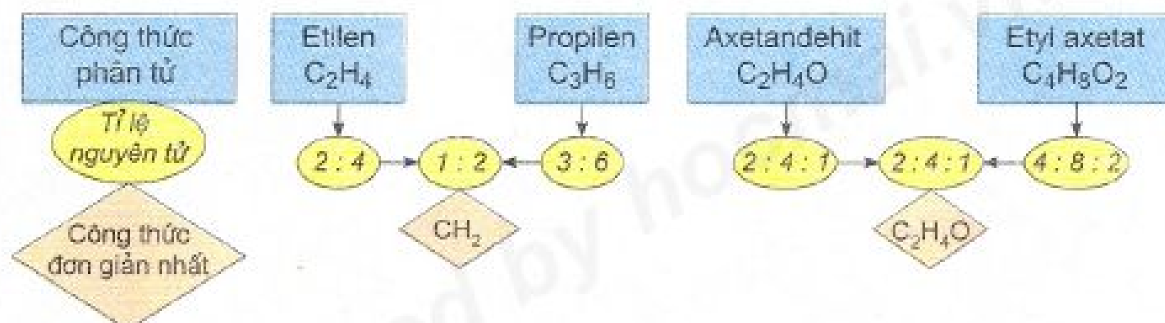
Bài 28

CÔNG THỨC PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

- Biết cách thiết lập công thức đơn giản nhất từ kết quả phân tích nguyên tố.
- Biết cách tính phân tử khối và cách thiết lập công thức phân tử.

I - CÔNG THỨC ĐƠN GIẢN NHẤT

1. Công thức phân tử và công thức đơn giản nhất



Công thức phân tử cho biết số nguyên tử của các nguyên tố có trong phân tử.

Công thức đơn giản nhất cho biết tỉ lệ số nguyên tử của các nguyên tố có trong phân tử (biểu diễn bằng tỉ lệ các số nguyên tối giản).

Công thức phân tử (chẳng hạn $C_xH_yO_zN_t$) có thể trùng hoặc là bội số của công thức đơn giản nhất ($C_pH_qO_rN_s$) :

$C_xH_yO_zN_t = (C_pH_qO_rN_s)_n$, n có thể là 1 hoặc 2, 3,...

$x : y : z : t = p : q : r : s$

2. Thiết lập công thức đơn giản nhất

a) Thí dụ

Từ tinh dầu hoa nhài người ta tách được hợp chất A có chứa cacbon, hiđro và oxi. Phân tích định lượng cho kết quả : 73,14% C ; 7,24% H. Hãy thiết lập công thức đơn giản nhất của A.

Đặt công thức phân tử của A là $C_xH_yO_z$.

Thiết lập công thức đơn giản nhất của A là lập tỉ lệ x : y : z ở dạng các số nguyên tối giản.

A
(C, H, O),
%C : 73,14
%H : 7,24
%O : 19,62
100,00

$$x:y:z = \frac{73,14}{12} : \frac{7,24}{1} : \frac{19,62}{16} = 6,095 : 7,240 : 1,226$$

$$= \frac{6,095}{1,226} : \frac{7,240}{1,226} : \frac{1,226}{1,226} = 4,971 : 5,905 : 1,000 = 5:6:1$$

Công thức đơn giản nhất của A là : $\mathbf{C_5H_6O}$

Công thức phân tử của A có dạng : $C_{5n}H_{6n}O_n$ hoặc $(C_5H_6O)_n$ với n có thể bằng 1, 2, 3,...

b) Tổng quát

Từ kết quả phân tích nguyên tố hợp chất $C_xH_yO_zN_t$, ta lập tỉ lệ số nguyên tử trong phân tử rồi chuyển tỉ lệ đó thành tỉ số tối giản các số nguyên p, q, r, s thì được công thức đơn giản nhất :

$$x : y : z : t = \frac{\%C}{12} : \frac{\%H}{1} : \frac{\%O}{16} : \frac{\%N}{14} = ... = p : q : r : s$$

II – THIẾT LẬP CÔNG THỨC PHÂN TỬ

1. Xác định khối lượng mol phân tử

Đối với chất khí và chất lỏng dễ hoá hơi, người ta xác định khối lượng mol phân tử dựa vào tỉ khối của chúng (ở thể khí) so với một chất khí đã biết theo công thức :

$$M_A = M_B . d_{A/B} \quad ; \quad M_A = 29 . d_{A/kk}$$

Đối với chất rắn và chất lỏng khó hoá hơi, người ta đo độ giảm nhiệt độ đông đặc hoặc đo độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi (xem phần tư liệu) và tính được khối lượng mol phân tử của chất tan không bay hơi, không điện li. Ngày nay, người ta thường dùng phương pháp phổ khối lượng để xác định khối lượng mol phân tử.

2. Thiết lập công thức phân tử

a) Thí dụ

Từ tinh dầu hoa nhài, người ta tách được hợp chất A có chứa cacbon, hiđro và oxi. Phân tích định lượng cho kết quả : 73,14% C ; 7,24% H. Biết phân tử khối của A là 164. Hãy xác định công thức phân tử của A.

• Thiết lập công thức phân tử của A qua công thức đơn giản nhất.

Từ số liệu phân tích nguyên tố, ở mục I.2, chúng ta đã thiết lập được công thức đơn giản nhất của A là C_5H_6O.

Đặt công thức phân tử của A là $C_xH_yO_z$ ta có $C_xH_yO_z = (C_5H_6O)_n$

$$\Rightarrow M_{(C_5H_6O)n} = 164 \quad \Rightarrow (5.12 + 6 + 16)\,n = 164 \quad \Rightarrow n = 2$$

Vậy : $C_xH_yO_z = C_{10}H_{12}O_2$

• Thiết lập công thức phân tử của A không qua công thức đơn giản nhất

Ta có : $M_{(C_xH_yO_z)} = 164$; C = 73,14% ; H = 7,24% ; O = 19,62%.

Vậy :

$$\frac{x.12}{164} = \frac{73,14}{100} \Rightarrow x = \frac{164.73,14}{12.100} = 9,996 \approx 10$$

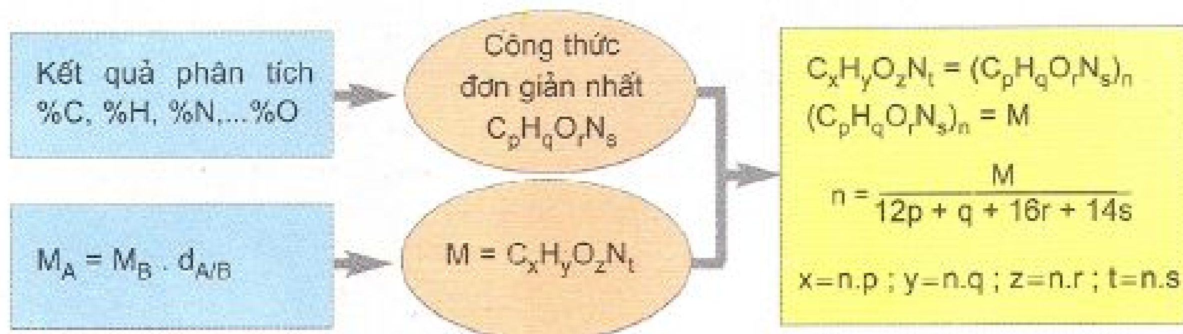
$$\frac{y}{164} = \frac{7,24}{100} \Rightarrow y = \frac{164.7,24}{100} = 11,874 \approx 12$$

$$\frac{z.16}{164} = \frac{19,62}{100} \Rightarrow z = \frac{164.19,62}{16.100} = 2,01 \approx 2$$

$$C_xH_yO_z = C_{10}H_{12}O_2$$

b) Tổng quát

Thiết lập công thức phân tử qua công thức đơn giản nhất là cách thức tổng quát hơn cả.



BÀI TẬP

1. Vitamin A (retinol) có công thức phân tử $C_{20}H_{30}O$. Vitamin C có công thức phân tử là $C_6H_8O_6$.

a) Viết công thức đơn giản nhất của mỗi chất.

b) Tính tỉ lệ % về khối lượng và tỉ lệ % số nguyên tử các nguyên tố ở vitamin A và vitamin C.

2. Hãy thiết lập công thức đơn giản nhất từ các số liệu phân tích sau :

a) 70,94 %C, 6,40 %H, 6,90 %N, còn lại là oxi.

b) 65,92 %C, 7,75 %H, còn lại là oxi.

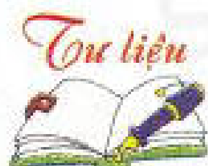
3. Phân tích một hợp chất X người ta thu được các số liệu sau : 76,31%C, 10,18%H, 13,52%N. Công thức đơn giản nhất của X là

A. $C_6H_{10}N$. B. $C_{19}H_{30}N_3$. C. $C_{12}H_{22}N_2$. D. $C_{20}H_{33}N_3$.

4. Hãy thiết lập công thức phân tử hợp chất hữu cơ trong mỗi trường hợp sau :

a) Đốt cháy hoàn toàn 10 mg hợp chất hữu cơ Y sinh ra 33,85 mg CO_2 và 6,95 mg H_2O. Tỉ khối hơi của hợp chất đó đối với không khí là 2,69.

b) Đốt cháy hoàn toàn 28,2 mg hợp chất hữu cơ Z và cho các sản phẩm sinh ra lần lượt đi qua các bình đựng $CaCl_2$ khan và KOH dư thì thấy bình $CaCl_2$ tăng thêm 19,4 mg còn bình KOH tăng thêm 80,0 mg. Mặt khác, khi đốt 18,6 mg chất đó sinh ra 2,24 ml nitơ (đktc). Biết rằng, phân tử chất đó chỉ chứa một nguyên tử nitơ.



XÁC ĐỊNH KHỐI LƯỢNG MOL PHÂN TỬ CỦA CHẤT RẮN VÀ CHẤT LỎNG KHÓ HOÁ HƠI

Dung dịch của một chất rắn hoặc một chất lỏng không bay hơi thì đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn so với dung môi nguyên chất. Độ giảm nhiệt độ đông đặc và độ tăng nhiệt độ sôi, (Δt) phụ thuộc vào :

a) Bản chất dung môi, thể hiện ở hằng số nghiệm lạnh K_{nl} (nếu xét sự đông đặc), hoặc hằng số nghiệm sôi, K_{ns} (nếu xét sự sôi), ghi chung là K.

Dung môi	t_{nc}, °C	K_{nl}	t_s, °C	K_{ns}
Nước	0,0	1,86	100	0,512
Benzen	5,5	5,12	80,1	2,53

b) Nồng độ của dung dịch biểu thị qua khối lượng dung môi (m_{dm}), khối lượng chất tan (m_{ct}) và khối lượng mol phân tử của chất tan (M).

Δt tuân theo biểu thức dưới đây.

$$\Delta t = \frac{K.m_{ct}.1000}{M.m_{dm}}$$

Thí dụ : Từ cây long não người ta tách được một chất rắn gọi là campho được dùng trong y dược. Hoà tan 3,042 g campho trong 40 g benzen thu được dung dịch đông đặc ở 2,94°C. Hãy xác định khối lượng mol phân tử của campho.

Từ biểu thức và các giá trị cho ở trên, ta có :

$$M = \frac{K.m_{ct}.1000}{m_{dm}.\Delta t} = \frac{5,12.3,042.1000}{40.(5,50-2,94)} = 152,1 \text{ (g/mol)}$$

Phương pháp nghiệm lạnh, nghiệm sôi cũng như phương pháp tỉ khối hơi, đòi hỏi một lượng mẫu đáng kể mà độ chính xác lại không cao.

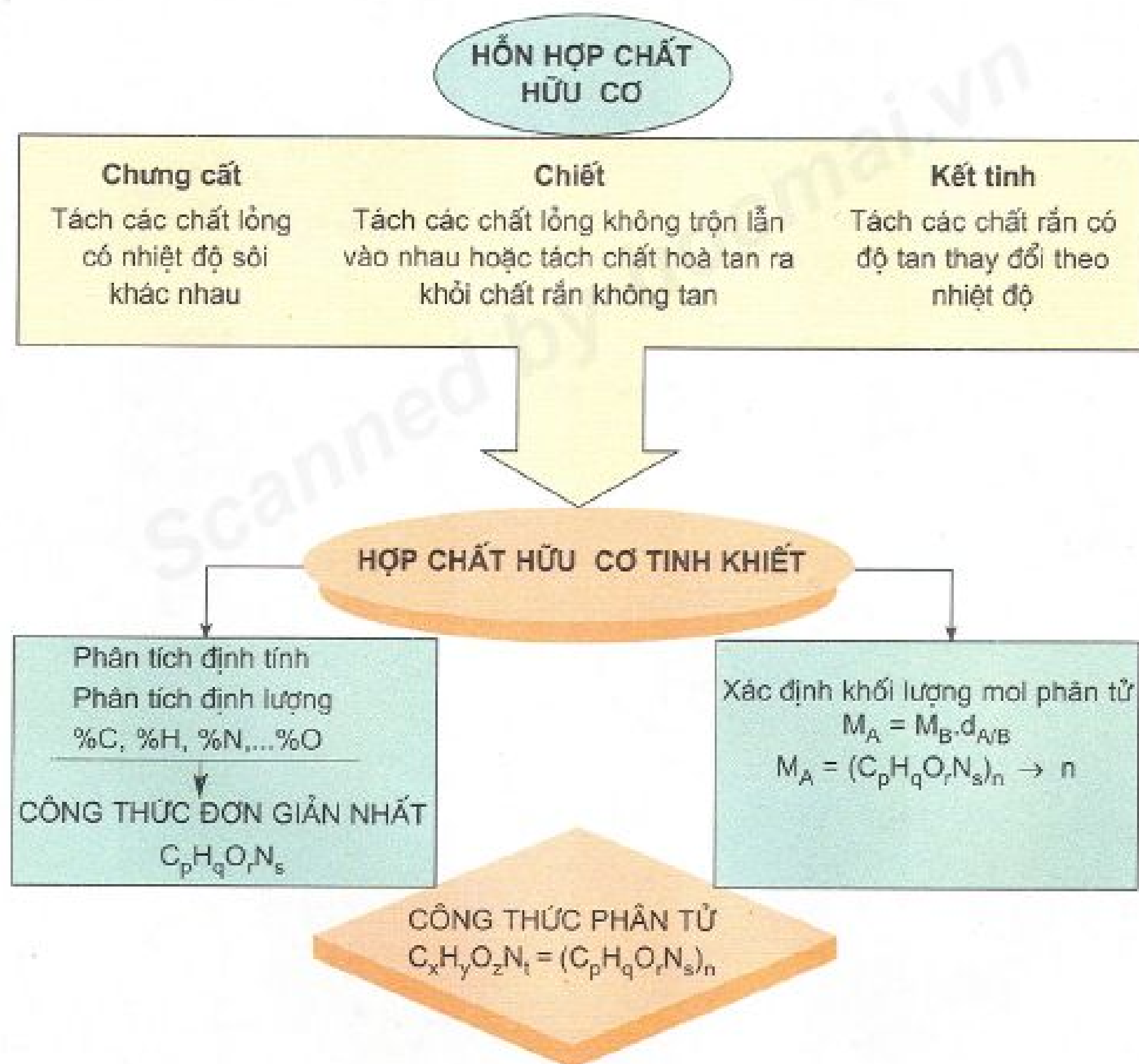
Phương pháp hiện đại xác định phân tử khối là dùng máy phổ khối lượng. Chỉ cần một lượng mẫu không đáng kể (< 1mg) cũng vẫn xác định được phân tử khối với độ chính xác cao tới 0,0001. Nhờ vậy có thể suy ra được công thức phân tử mà không cần phân tích định lượng nguyên tố.

Bài 29

LUYỆN TẬP
Chất hữu cơ, công thức phân tử

- Biết phạm vi áp dụng của các phương pháp : Chưng cất, chiết và kết tinh hợp chất hữu cơ.
- Nắm vững cách xác định công thức phân tử từ kết quả phân tích.

I - KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG



CẤU TRÚC PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

- Hiểu những luận điểm cơ bản của thuyết cấu tạo hoá học.
- Biết viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ.
- Biết khái niệm về đồng phân cấu tạo, đồng phân lập thể.

I - THUYẾT CẤU TẠO HOÁ HỌC

1. Nội dung của thuyết cấu tạo hoá học

Ngay từ năm 1861, Bút-lê-rốp, đã đưa ra khái niệm cấu tạo hoá học và thuyết cấu tạo hoá học gồm những luận điểm chính sau :

1. Trong phân tử hợp chất hữu cơ, các nguyên tử liên kết với nhau theo đúng hoá trị và theo một thứ tự nhất định. Thứ tự liên kết đó được gọi là cấu tạo hoá học. Sự thay đổi thứ tự liên kết đó, tức là thay đổi cấu tạo hoá học, sẽ tạo ra hợp chất khác.

Thí dụ : Công thức phân tử C_2H_6O có hai công thức cấu tạo (thứ tự liên kết khác nhau) ứng với 2 hợp chất sau :

$H_3C-O-CH_3$: đimetyl ete, chất khí, không tác dụng với Na.

H_3C-CH_2-O-H : ancol etylic, chất lỏng, tác dụng với Na giải phóng hiđro.

2. Trong phân tử hợp chất hữu cơ, cacbon có hoá trị 4. Nguyên tử cacbon không những có thể liên kết với nguyên tử của các nguyên tố khác mà còn liên kết với nhau thành mạch cacbon.

Thí dụ :

(mạch không nhánh) (mạch có nhánh) (mạch vòng)

3. Tính chất của các chất phụ thuộc vào thành phần phân tử (bản chất, số lượng các nguyên tử) và cấu tạo hoá học (thứ tự liên kết các nguyên tử).

Thí dụ :

– Phụ thuộc thành phần phân tử : CH_4 là chất khí dễ cháy, CCl_4 là chất lỏng không cháy ; CH_3Cl là chất khí không có tác dụng gây mê, còn $CHCl_3$ là chất lỏng có tác dụng gây mê.

– Phụ thuộc cấu tạo hoá học : CH_3CH_2OH và CH_3OCH_3 khác nhau cả về tính chất vật lí và tính chất hoá học.

2. Đồng đẳng, đồng phân

a) Đồng đẳng

Các hiđrocacbon trong dãy : CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, ..., C_nH_{2n+2}, chất sau hơn chất trước một nhóm CH_2 nhưng đều có tính chất hoá học tương tự nhau.

Các ancol trong dãy : CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH,..., $C_nH_{2n+1}OH$ cũng có thành phần hơn kém nhau một hay nhiều nhóm CH_2 nhưng có tính chất hoá học tương tự nhau.

• Khái niệm : Những hợp chất có thành phần phân tử hơn kém nhau một hay nhiều nhóm CH_2 nhưng có tính chất hoá học tương tự nhau là những chất đồng đẳng, chúng hợp thành dãy đồng đẳng.

• Giải thích : Mặc dù các chất trong cùng dãy đồng đẳng có công thức phân tử khác nhau một hay nhiều nhóm CH_2 nhưng do chúng có cấu tạo hoá học tương tự nhau nên có tính chất hoá học tương tự nhau.

b) Đồng phân

Etanol và đimetyl ete là hai chất khác nhau (có tính chất khác nhau) nhưng lại có cùng công thức phân tử là C_2H_6O.

Metyl axetat (CH_3COOCH_3), etyl fomiat ($HCOOC_2H_5$) và axit propionic (CH_3CH_2COOH) là ba chất khác nhau nhưng có cùng công thức phân tử là $C_3H_6O_2$.

• Khái niệm : Những hợp chất khác nhau nhưng có cùng công thức phân tử là những chất đồng phân.

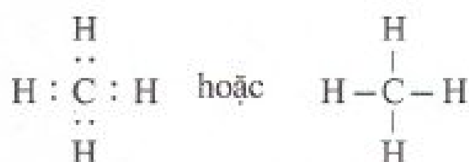
• Giải thích : Những chất đồng phân tuy có cùng công thức phân tử nhưng có cấu tạo hoá học khác nhau, chẳng hạn etanol có cấu tạo $H_3C–CH_2–O–H$, còn đimetyl ete có cấu tạo $H_3C–O–CH_3$, vì vậy chúng là những chất khác nhau, có tính chất khác nhau.

II – LIÊN KẾT TRONG PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ

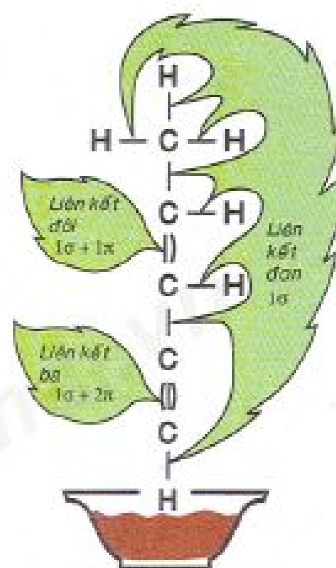
1. Các loại liên kết trong phân tử hợp chất hữu cơ

Theo Li-uýt (Lewis), các nguyên tử có xu hướng dùng chung electron để đạt được 8 electron (đối với H chỉ cần đạt 2 electron) ở lớp ngoài cùng (quy tắc bát tử). Công thức có viết đầy đủ các electron hoá trị được gọi là công thức Li-uýt.

Thí dụ :

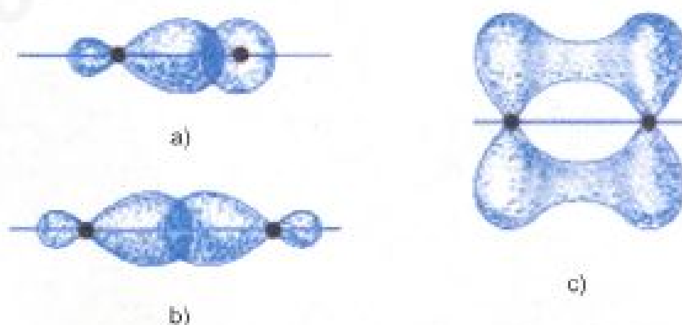


Liên kết trong phân tử các hợp chất hữu cơ chủ yếu dựa vào sự dùng chung các cặp electron (liên kết cộng hoá trị).



- Liên kết tạo bởi *1 cặp electron dùng chung* là *liên kết đơn*. Liên kết đơn thuộc loại *liên kết σ*. Liên kết đơn được biểu diễn bởi 2 dấu chấm hay 1 gạch nối giữa 2 nguyên tử.
- Liên kết tạo bởi *2 cặp electron dùng chung* là *liên kết đôi*. Liên kết đôi gồm *1 liên kết σ và 1 liên kết π*, biểu diễn bởi 4 dấu chấm hay 2 gạch nối.
- Liên kết tạo bởi *3 cặp electron dùng chung là liên kết ba*. Liên kết ba gồm *1 liên kết σ và 2 liên kết π*, biểu diễn bởi 6 dấu chấm hay 3 gạch nối.
- Liên kết đôi và liên kết ba gọi chung là *liên kết bội*.

Nguyên tử C sử dụng obitan lai hoá để tạo liên kết σ theo kiểu xen phủ trục (hình 4.7a, b) và dùng obitan p để tạo liên kết π theo kiểu xen phủ bên (hình 4.7c).



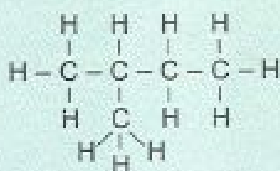
Hình 4.7. *a), b) Xen phủ trục ; c) Xen phủ bên*

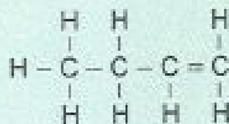
2. Các loại công thức cấu tạo

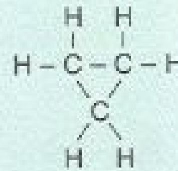
Công thức cấu tạo biểu diễn thứ tự và cách thức liên kết của các nguyên tử trong phân tử. Có cách viết khai triển, thu gọn và thu gọn nhất.

CÔNG THỨC CẤU TẠO

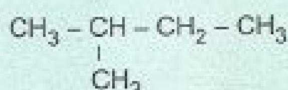
KHAI TRIỂN

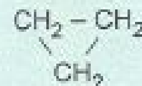




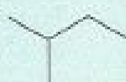


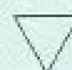
THU GỌN





THU GỌN NHẤT





Công thức cấu tạo khai triển : Viết tất cả các nguyên tử và các liên kết giữa chúng.

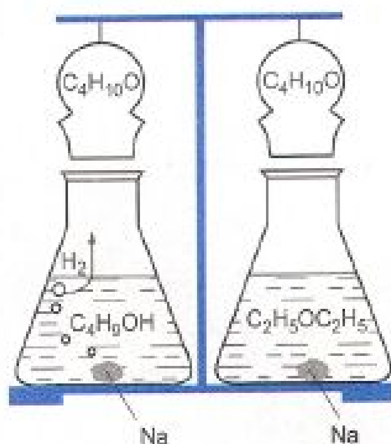
Công thức cấu tạo thu gọn : Viết gộp nguyên tử cacbon và các nguyên tử khác liên kết với nó thành từng nhóm.

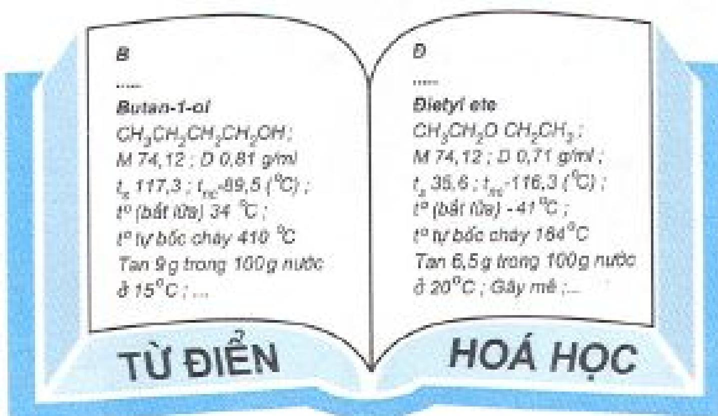
Công thức cấu tạo thu gọn nhất : Chỉ viết các liên kết và nhóm chức, đầu mút của các liên kết chính là các nhóm CH_x với x đảm bảo hoá trị 4 ở C.

III - ĐỒNG PHÂN CẤU TẠO

1. Khái niệm đồng phân cấu tạo

a) Thí dụ





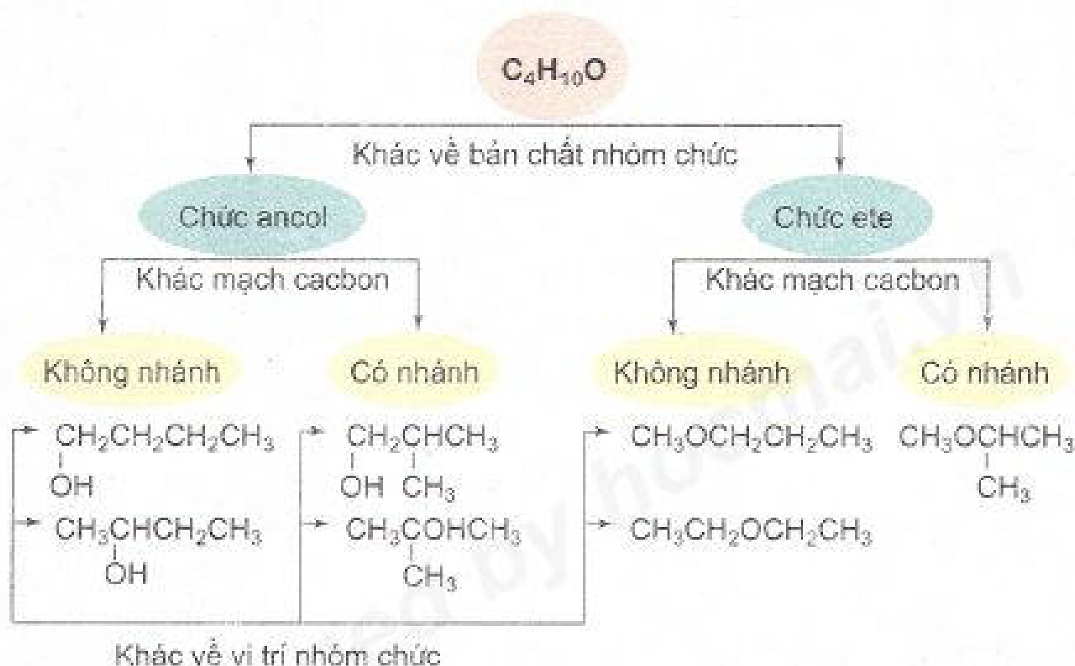
b) Kết luận

Butan-1-ol và đietyl ete có cùng công thức phân tử $C_4H_{10}O$ nhưng do khác nhau về cấu tạo hoá học nên khác nhau về tính chất vật lí và tính chất hoá học.

Vậy, những hợp chất có cùng công thức phân tử nhưng có cấu tạo hoá học khác nhau gọi là những đồng phân cấu tạo.

2. Phân loại đồng phân cấu tạo

a) Thí dụ

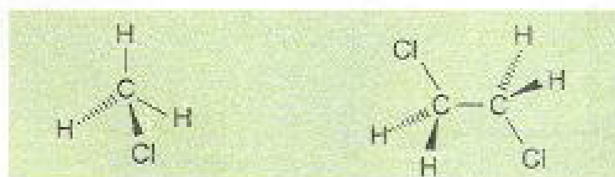


b) Kết luận

Những đồng phân khác nhau về bản chất nhóm chức gọi là đồng phân nhóm chức. Những đồng phân khác nhau về sự phân nhánh mạch cacbon gọi là đồng phân mạch cacbon. Những đồng phân khác nhau về vị trí của nhóm chức gọi là đồng phân vị trí nhóm chức.

IV – CÁCH BIỂU DIỄN CẤU TRÚC KHÔNG GIAN PHÂN TỬ HỮU CƠ

1. Công thức phối cảnh



Hình 4.8. Công thức phối cảnh của CH_3Cl và $ClCH_2-CH_2Cl$

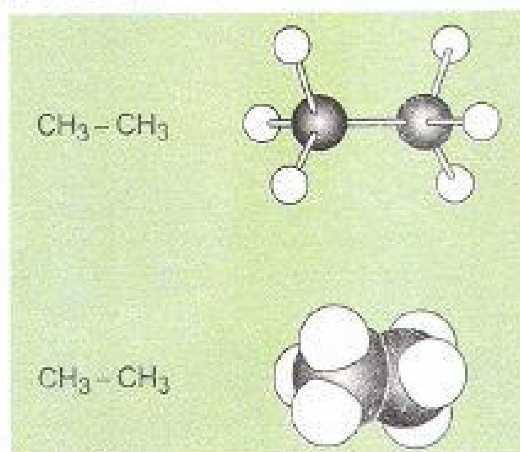
Công thức phối cảnh là một loại *công thức lập thể.*

Đường nét liền biểu diễn liên kết nằm trên mặt trang giấy.

Đường nét đậm biểu diễn liên kết hướng về mắt ta (ra phía trước trang giấy).

Đường nét đứt biểu diễn liên kết hướng ra xa mắt ta (ra phía sau trang giấy).

2. Mô hình phân tử



a) Mô hình rỗng

Các quả cầu tượng trưng cho các nguyên tử, các thanh nối tượng trưng cho các liên kết giữa chúng. Góc giữa các thanh nối bằng góc lai hoá.

b) Mô hình đặc

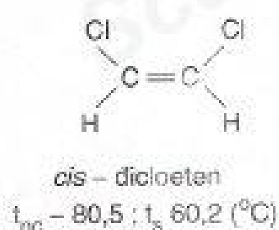
Các quả cầu cắt vát tượng trưng cho các nguyên tử được ghép với nhau theo đúng vị trí không gian của chúng.

V - ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ

1. Khái niệm về đồng phân lập thể

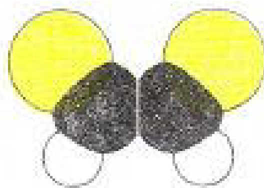
a) Thí dụ

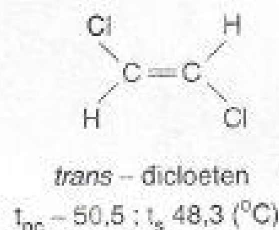
Ứng với công thức cấu tạo CHCl = CHCl có hai cách sắp xếp không gian khác nhau dẫn tới hai chất đồng phân :



cis – dicloeten

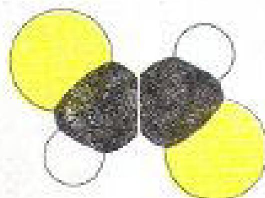
t_{nc} – 80,5 ; t_s 60,2 (^oC)

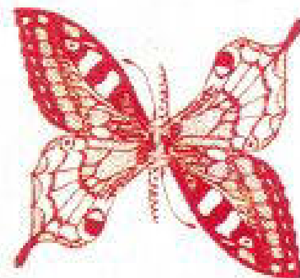




trans – dicloeten

t_{nc} – 50,5 ; t_s 48,3 (^oC)





Hình 4.9. Đồng phân lập thể của CHCl = CHCl

b) Kết luận

Đồng phân lập thể là những đồng phân có cấu tạo hoá học như nhau (cùng công thức cấu tạo) nhưng khác nhau về sự phân bố không gian của các nguyên tử trong phân tử (tức khác nhau về cấu trúc không gian của phân tử).

2. Quan hệ giữa đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể

3. Cấu tạo hoá học và cấu trúc hoá học

Cấu tạo hoá học cho ta biết các nguyên tử liên kết với nhau theo thứ tự nào, bằng liên kết đơn hay liên kết bội, nhưng không cho biết sự phân bố trong không gian của chúng. Cấu tạo hoá học được *biểu diễn bởi công thức cấu tạo.*

Cấu tạo hoá học và cấu trúc không gian của phân tử hợp thành *cấu trúc hoá học.* Cấu trúc hoá học vừa cho biết cấu tạo hoá học vừa cho biết sự phân bố trong không gian của các nguyên tử trong phân tử. Cấu trúc hoá học thường được *biểu diễn bởi công thức lập thể.*

BÀI TẬP

1. a) Liên kết cộng hoá trị là gì ?

   b) Hãy cho biết mối liên quan giữa số cặp electron dùng chung của mỗi nguyên tử các nguyên tố C, O, H, Cl với số electron hoá trị của chúng trong phân tử hợp chất hữu cơ. Giải thích.

2. Dựa vào cấu tạo và tính chất của nguyên tử, hãy giải thích vì sao

   a) cacbon chủ yếu tạo thành liên kết cộng hoá trị chứ không phải liên kết ion.

   b) cacbon có hoá trị IV trong các hợp chất hữu cơ.

3. Hãy viết công thức electron và công thức cấu tạo các phân tử sau : CH_3Cl, CH_4O, CH_2O, CH_5N .

4. a) Liên kết đơn là gì, liên kết bội là gì ?

b) Khi etilen cộng với brom thì liên kết σ hay liên kết π của nó bị phá vỡ, vì sao ?

c) Hãy viết công thức cấu tạo khai triển và công thức cấu tạo thu gọn nhất của các hợp chất sau : C_3H_6, CH_3CHO, $CH_3COOC_2H_5$, CH_3CN, biết rằng trong phân tử của chúng đều có liên kết bội.

5. a) Chất đồng đẳng là gì ?

b) Hãy viết công thức phân tử của một vài hợp chất đồng đẳng của C_2H_2 và công thức tổng quát cho cả dãy đồng đẳng đó.

6. a) Chất đồng phân là gì ?

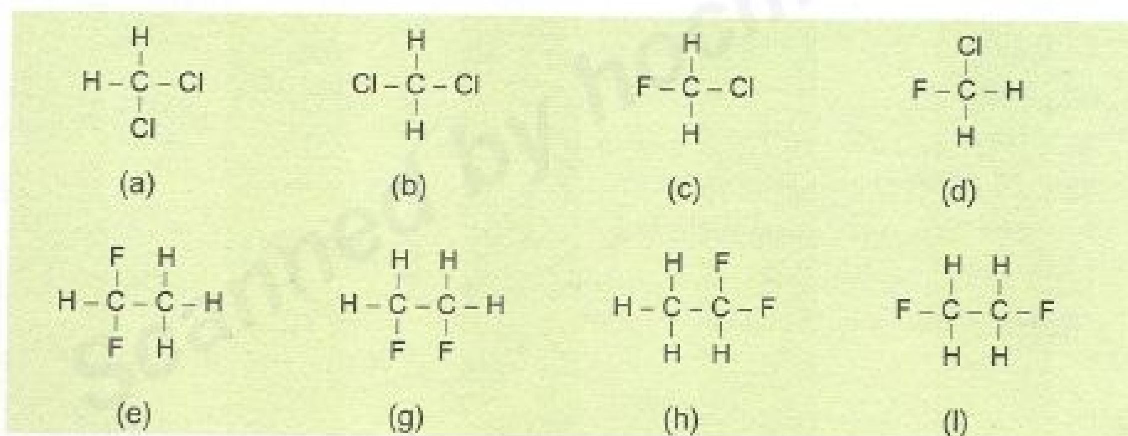
b) Dùng *sơ đồ phân loại đồng phân cấu tạo* ở mục III.2, hãy viết công thức cấu tạo các đồng phân ứng với mỗi công thức phân tử sau : C_4H_9Cl, C_4H_8.

c) Trong số các đồng phân cấu tạo của C_4H_8, cấu tạo nào có đồng phân lập thể ? Hãy viết công thức lập thể của chúng.

7. a) Hãy viết công thức phối cảnh của metanol (CH_3OH) và của clorofom ($CHCl_3$) .

b) Hãy viết công thức phối cảnh của etan và etanol.

8. Những công thức nào dưới đây biểu diễn cùng một chất ? Hãy dùng công thức lập thể để minh hoạ cho ý kiến của mình.



9. Hãy vẽ mô hình rỗng các phân tử mà công thức phối cảnh của chúng được trình bày ở hình 4.9.

10. Câu nào dưới đây phản ánh đúng khái niệm về chất đồng phân ?

A. Những hợp chất có *cùng phân tử khối* nhưng có *cấu tạo hoá học khác nhau* gọi là những chất đồng phân.

B. Những hợp chất có *cùng công thức phân tử* nhưng có *cấu tạo hoá học khác nhau* gọi là những chất đồng phân.

C. Những hợp chất có *cùng công thức phân tử* nhưng có *cấu trúc hoá học khác nhau* gọi là những chất đồng phân.

D. Những hợp chất khác nhau nhưng có *cùng công thức phân tử* gọi là những chất đồng phân.

Bài 31

PHẢN ỨNG HỮU CƠ

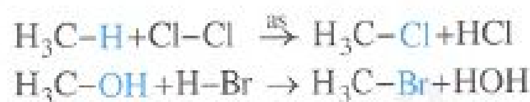
- Biết cách phân loại phản ứng hữu cơ dựa vào sự biến đổi phân tử chất đầu.
- Biết các kiểu phân cắt liên kết cộng hoá trị và một vài tiểu phân trung gian.

I – PHÂN LOẠI PHẢN ỨNG HỮU CƠ

Dựa vào sự biến đổi phân tử hợp chất hữu cơ khi tham gia phản ứng người ta phân phản ứng hữu cơ thành các loại sau đây.

1. Phản ứng thế

Một hoặc một nhóm nguyên tử ở phân tử hữu cơ bị thế bởi một hoặc một nhóm nguyên tử khác.



$$H_3C{-}H + Cl{-}Cl \xrightarrow{as} H_3C{-}Cl + HCl$$

$$H_3C{-}OH + H{-}Br \rightarrow H_3C{-}Br + HOH$$

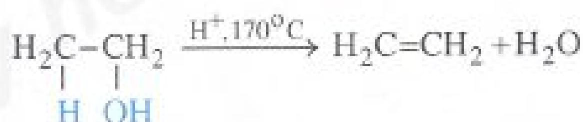
2. Phản ứng cộng

Phân tử hữu cơ kết hợp thêm với các nguyên tử hoặc phân tử khác.

$$HC{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni,\,t^o} H_3C{-}CH_3$$

3. Phản ứng tách

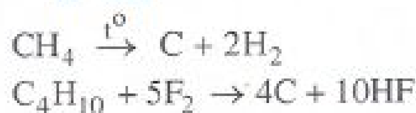
Một vài nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử bị tách ra khỏi phân tử.



$$\underset{H\quad OH}{H_2C{-}CH_2} \xrightarrow{H^+,\,170^oC} H_2C{=}CH_2 + H_2O$$

Ngoài ra còn có phản ứng *phân huỷ* :

Phân tử bị phá huỷ hoàn toàn thành các nguyên tử hoặc các phân tử nhỏ.



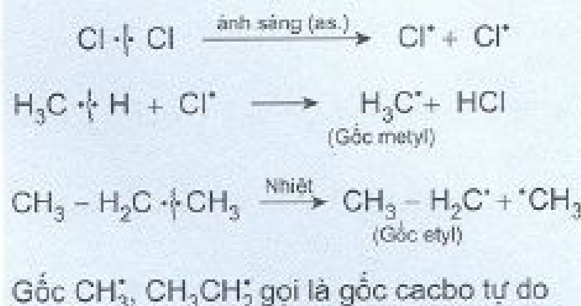
$$CH_4 \xrightarrow{t^o} C + 2H_2$$

$$C_4H_{10} + 5F_2 \rightarrow 4C + 10HF$$

$$C_6H_{12} + 9O_2 \xrightarrow{t^o} 6CO_2 + 6H_2O$$

II – CÁC KIỂU PHÂN CẮT LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

1. Phân cắt đồng li



Trong sự phân cắt đồng li, đôi electron dùng chung được chia đều cho hai nguyên tử liên kết tạo ra các tiểu phân mang electron độc thân gọi là gốc tự do. Gốc tự do mà electron độc thân ở nguyên tử cacbon gọi là gốc cacbo tự do. Gốc tự do thường được hình thành nhờ ánh sáng hoặc nhiệt và là những tiểu phân có khả năng phản ứng cao.

2. Phân cắt dị li

Trong sự phân cắt dị li, nguyên tử có độ âm điện lớn hơn chiếm cả cặp electron dùng chung trở thành anion còn nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn bị mất một electron trở thành cation.

Cation mà điện tích dương ở nguyên tử cacbon được gọi là cacbocation. Cacbocation thường được hình thành do tác dụng của dung môi phân cực.

3. Đặc tính chung của gốc cacbo tự do và cacbocation

Gốc cacbo tự do (kí hiệu là $R^\bullet$), cacbocation (kí hiệu là R^+) đều rất không bền, thời gian tồn tại rất ngắn, khả năng phản ứng cao. Chúng được sinh ra trong hỗn hợp phản ứng và chuyển hoá ngay thành các phân tử bền hơn, nên được gọi là các tiểu phân trung gian. Người ta chỉ nhận ra chúng nhờ các phương pháp vật lí như các phương pháp phổ, mà thường không tách biệt và cô lập được chúng. Quan hệ giữa tiểu phân trung gian với chất đầu và sản phẩm phản ứng được thấy qua các thí dụ sau :

CHẤT ĐẦU		TIỂU PHÂN TRUNG GIAN		SẢN PHẨM
CH_4	$\xrightarrow[-HCl]{Cl^\bullet}$	$CH_3^\bullet$	$\xrightarrow[-Cl^\bullet]{Cl_2}$	CH_3Cl
$H_2C = CH_2$	$\xrightarrow{H^+}$	$CH_3CH_2^+$	$\xrightarrow{Cl^-}$	CH_3CH_2Cl
$(CH_3)_3C{-}Br$	$\xrightarrow[-Br^-]{}$	$(CH_3)_3C^+$	$\xrightarrow{OH^-}$	$(CH_3)_3C{-}OH$

BÀI TẬP

1. Thế nào là phản ứng thế, phản ứng cộng, phản ứng tách, phản ứng phân huỷ trong hoá hữu cơ ? Cho thí dụ minh hoạ.
2. Hãy viết sơ đồ các phản ứng sau và ghi rõ chúng thuộc loại phản ứng nào.
   a) Nung nóng khí etan có xúc tác kim loại, thu được etilen và hiđro.
   b) Đốt cháy propan (C_3H_8) tạo thành CO_2 và H_2O.
   c) Cho etilen tác dụng với nước ở nhiệt độ cao có axit xúc tác, thu được etanol.

3. Trong các phản ứng sau, trường hợp nào xảy ra sự phân cắt đồng li, trường hợp nào xảy ra sự phân cắt dị li ?

a) Sự điện li của nước ; b) Tia tử ngoại biến O_2 thành O_3 ; c) Cộng HCl vào etilen.

4. Hãy ghi chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

A. Nguyên tử clo là một gốc tự do. [ ]

B. Tiểu phân $\mathrm{H:\underset{\ddot{H}}{\dot{C}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:}$ là một gốc tự do. [ ]

C. Nguyên tử heli là một gốc tự do. [ ]

D. Tiểu phân $\mathrm{H:\underset{..}{\dot{O}}:}$ là gốc tự do. [ ]

5. Cho các tiểu phân sau đây : gốc tự do hiđroxyl, nguyên tử clo, gốc metyl, anion hiđroxyl, anion clorua, cation amoni, cation metyl.

a) Hãy viết công thức cấu tạo của chúng.

b) Hãy viết công thức Li-uýt (với đầy đủ các electron hoá trị) của chúng và nói rõ tiểu phân nào mang electron độc thân, tiểu phân nào mang điện tích âm, tiểu phân nào mang điện tích dương, vì sao ?

6. Hãy viết đầy đủ phương trình hoá học các phản ứng cho trong sơ đồ ở mục II.3 của bài học và chỉ rõ đâu là gốc cacbo tự do, đâu là cacbocation.

XÚC TÁC TRONG PHẢN ỨNG HỮU CƠ

Đa số phản ứng hữu cơ xảy ra chậm, vì vậy thường phải thực hiện ở nhiệt độ cao và dùng xúc tác để tăng tốc độ phản ứng. Thí dụ :

Phản ứng giữa axit axetic và etanol hầu như không xảy ra nếu không có axit sunfuric xúc tác. Trong trường hợp này, xúc tác và các chất phản ứng cùng ở trong một pha (pha lỏng) nên gọi là **xúc tác đồng thể**.

Niken bột làm tăng tốc độ phản ứng cộng H_2 vào liên kết đôi của etilen. Niken bột ở pha rắn, H_2 và C_2H_4 ở pha khí. Xúc tác và chất phản ứng ở các pha khác nhau nên gọi là **xúc tác dị thể**.

Xúc tác thường tương tác với chất đầu tạo ra tiểu phân trung gian có khả năng phản ứng cao do đó làm cho phản ứng xảy ra theo một con đường khác dễ hơn, nhanh hơn so với con đường không có xúc tác.

Trong cơ thể sống, chẳng hạn cơ thể người, nhiệt độ chỉ khoảng 37°C, áp suất thường, pH gần bằng 7, vậy mà luôn xảy ra những phản ứng hoá học mà ở ngoài cơ thể trong những điều kiện như vậy không thể xảy ra được, chẳng hạn như phản ứng thuỷ phân chất béo, thuỷ phân tinh bột,... Sở dĩ như vậy là vì trong cơ thể sống có các xúc tác sinh học (enzim) làm tăng tốc độ phản ứng lên từ 10^{10} đến 10^{12} lần so với phản ứng không được xúc tác.

Bài 32

LUYỆN TẬP
Cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ

- Biết cách biểu diễn công thức cấu tạo và cấu trúc không gian của các phân tử hữu cơ đơn giản.
- Biết phân biệt các loại đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể.

I - KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

BIỂU DIỄN CẤU TẠO

Công thức Li-uýt	Công thức cấu tạo khai triển	Công thức cấu tạo thu gọn	Công thức cấu tạo thu gọn nhất
H H / H – C – C – Ö – H / H H	H H / H – C – C – O – H / H H	$CH_3 - CH_2 - OH$	⁄‾‾OH

BIỂU DIỄN CẤU TRÚC

Công thức phối cảnh	Mô hình rỗng	Mô hình đặc
H, H, H, C – C, H, H, O – H		

ĐỒNG PHÂN

Cùng công thức phân tử, khác nhau về cấu tạo hoá học.
ĐỒNG PHÂN CẤU TẠO
Đồng phân nhóm chức
Đồng phân mạch các bon
Đồng phân vị trí nhóm chức

Cùng công thức phân tử, cùng công thức cấu tạo, khác nhau về cấu trúc không gian của phân tử.
ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ
Đồng phân hình học

II - BÀI TẬP

1. Hãy nêu nguyên tắc và cách thức tiến hành của từng *phương pháp tách biệt và tinh chế hợp chất hữu cơ* đã học. Hãy đưa ra những thí dụ mà em biết về việc áp dụng các phương pháp đó trong thực tế.

2. Hãy thiết lập công thức phân tử của các hợp chất A và B ứng với các số liệu thực nghiệm sau (không ghi %O).

a) C : 58,58%, H : 4,06%, N : 11,38%, $d_{A/CO_2} = 2,79$

b) C : 39,81%, H : 6,68%, $d_{B/CO_2} = 1,04$

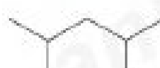
3. Parametađion (thuốc chống co giật) chứa 53,45%C, 7,01%H, 8,92%N còn lại là O, cho biết phân tử khối của nó là 153. Xác định công thức phân tử của hợp chất. Vì sao phân tử khối của các hợp chất chứa C, H, O là số chẵn mà phân tử khối của parametađion lại là số lẻ (không kể phần thập phân) ?

4. Với công thức phân tử CH_2O_2 một học sinh biểu diễn sự hình thành liên kết cộng hoá trị bằng các công thức sau :

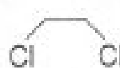
a) Tính tổng số electron hoá trị của các nguyên tử trong phân tử đã cho và cho biết công thức nào viết thừa hay thiếu electron hoá trị.

b) Nếu thay các cặp electron liên kết bằng các gạch nối thì công thức nào phù hợp, công thức nào không phù hợp với những luận điểm của thuyết cấu tạo hoá học ?

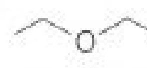
5. Công thức cấu tạo thu gọn nhất của một số hợp chất như sau :


a)

b)



c)



d)

a) Hãy viết công thức cấu tạo thu gọn của chúng.

b) Hãy viết công thức phối cảnh của hợp chất (b) và (c).

6. Hãy ghi chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

a) Cấu tạo hoá học chỉ cho biết thứ tự liên kết các nguyên tử trong phân tử. [ ]

b) Cấu tạo hoá học cho biết thứ tự và bản chất liên kết các nguyên tử trong phân tử. [ ]

c) Cấu trúc hoá học chỉ cho biết vị trí không gian của các nguyên tử trong phân tử. [ ]

d) Cấu trúc hoá học cho biết thứ tự, bản chất liên kết và vị trí không gian của các nguyên tử trong phân tử. [ ]

Chương 5
HIĐROCACBON NO

- Cấu trúc và danh pháp của ankan và xicloankan.
- Tính chất vật lí và hoá học của ankan và xicloankan.
- Phương pháp điều chế, ứng dụng của ankan và xicloankan.

Hiđrocacbon no (còn gọi là hiđrocacbon bão hoà) là hiđrocacbon mà trong phân tử chỉ có các liên kết đơn C-C. Hiđrocacbon no với mạch cacbon hở (không vòng) gọi là ANKAN. Hiđrocacbon no với mạch cacbon vòng gọi là XICLOANKAN.

Hiđrocacbon no là nguồn *nhiên liệu* trọng yếu đối với con người và cũng là nguồn *nguyên liệu* quan trọng của công nghiệp hoá chất.

** Khí cầu bay lên nhờ không khí bên trong được đốt nóng bởi propan*

** 2- Metyldecan, xiclopropan, xiclobutan, xiclopentan, xiclohexan, octađecan*

ANKAN : ĐỒNG ĐẲNG, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

- Biết sự liên quan giữa đồng đẳng, đồng phân của ankan.
- Biết gọi tên các ankan với mạch chính không quá 10 nguyên tử C.

I - ĐỒNG ĐẲNG, ĐỒNG PHÂN

1. Đồng đẳng

Ankan : metan (CH_4), etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), các butan (C_4H_{10}), các pentan (C_5H_{12}), ... có công thức chung là C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$). Chúng hợp thành dãy đồng đẳng gọi là dãy đồng đẳng của metan.

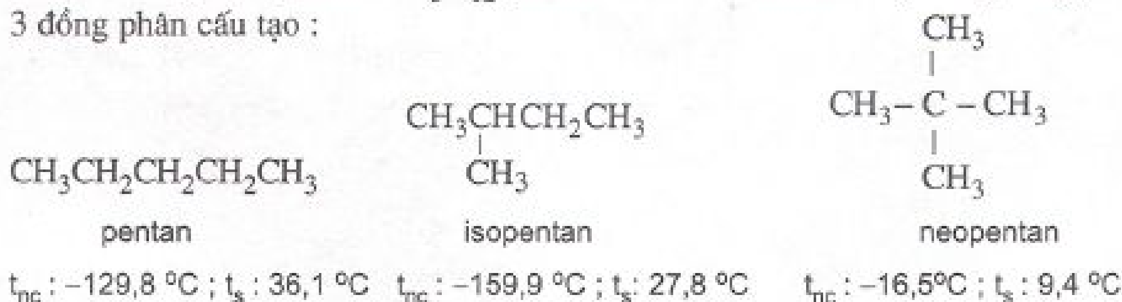
2. Đồng phân

a) Đồng phân mạch cacbon

Ở dãy đồng đẳng của metan, từ thành viên thứ tư trở đi, mỗi thành viên đều gồm nhiều đồng phân.

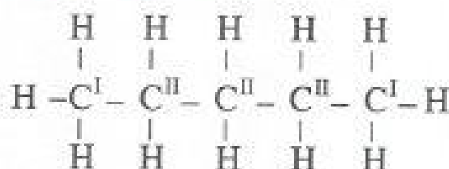
Thí dụ : Ứng với công thức phân tử C_4H_{10} (thành viên thứ tư của dãy đồng đẳng) có 2 đồng phân cấu tạo :

Ứng với công thức phân tử C_5H_{12} (thành viên thứ năm của dãy đồng đẳng) có 3 đồng phân cấu tạo :

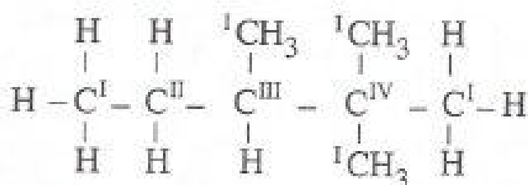


Nhận xét : Ankan từ C_4H_{10} trở đi có đồng phân cấu tạo, đó là đồng phân mạch cacbon.

b) Bậc của cacbon



(ankan không phân nhánh)



(ankan phân nhánh)

Bậc của một nguyên tử C ở phân tử ankan bằng số nguyên tử C liên kết trực tiếp với nó.

Ankan mà phân tử chỉ chứa *C bậc I và C bậc II* (không chứa C bậc III và C bậc IV) là *ankan không phân nhánh*.

Ankan mà phân tử có chứa *C bậc III hoặc C bậc IV* là *ankan phân nhánh*.

II - DANH PHÁP

1. Ankan không phân nhánh(*)

Theo IUPAC, tên của 10 ankan không phân nhánh đầu tiên được gọi như ở bảng 5.1 :

Bảng 5.1. Tên mười ankan và nhóm ankyl không phân nhánh đầu tiên

Ankan không phân nhánh **Tên mạch chính** an		*Ankyl không phân nhánh* **Tên mạch chính** yl	
Công thức	Tên	Công thức	Tên
CH_4	**metan**	CH_3-	**metyl**
CH_3CH_3	**etan**	CH_3CH_2-	**etyl**
$CH_3CH_2CH_3$	**propan**	$CH_3CH_2CH_2-$	**propyl**
$CH_3[CH_2]_2CH_3$	**butan**	$CH_3[CH_2]_2CH_2-$	**butyl**
$CH_3[CH_2]_3CH_3$	**pentan**	$CH_3[CH_2]_3CH_2-$	**pentyl**
$CH_3[CH_2]_4CH_3$	**hexan**	$CH_3[CH_2]_4CH_2-$	**hexyl**
$CH_3[CH_2]_5CH_3$	**heptan**	$CH_3[CH_2]_5CH_2-$	**heptyl**
$CH_3[CH_2]_6CH_3$	**octan**	$CH_3[CH_2]_6CH_2-$	**octyl**
$CH_3[CH_2]_7CH_3$	**nonan**	$CH_3[CH_2]_7CH_2-$	**nonyl**
$CH_3[CH_2]_8CH_3$	**decan**	$CH_3[CH_2]_8CH_2-$	**decyl**

(*) Trước đây ankan không phân nhánh từ C_4 trở lên thường thêm chữ n.

Nhóm nguyên tử còn lại sau khi lấy bớt 1 nguyên tử H từ phân tử ankan, có công thức C_nH_{2n+1}, được gọi là **nhóm ankyl**. Tên của nhóm ankyl không phân nhánh lấy từ tên của ankan tương ứng đổi đuôi **an** thành đuôi **yl**.

2. Ankan phân nhánh

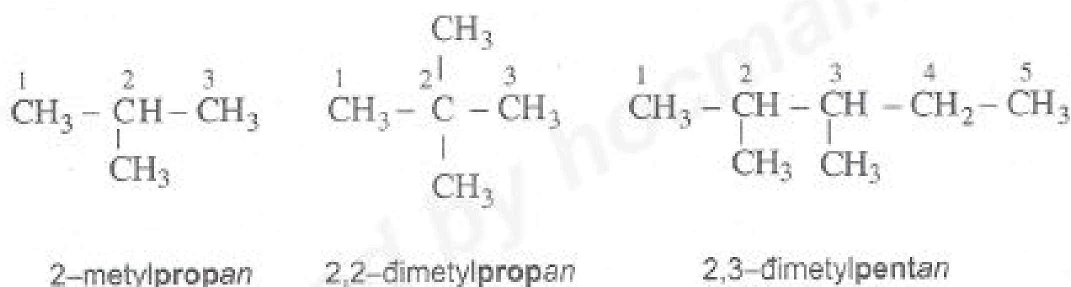
Theo IUPAC, tên của ankan phân nhánh được gọi theo kiểu tên thay thế :

Ankan phân nhánh		
Số chỉ vị trí – Tên nhánh	**Tên mạch chính**	an

• Mạch chính là mạch dài nhất, có nhiều nhánh nhất. Đánh số các nguyên tử cacbon thuộc mạch chính bắt đầu từ phía phân nhánh sớm hơn.

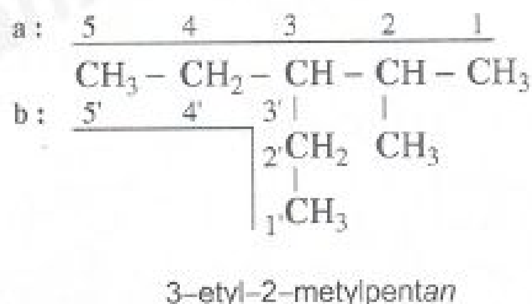
• Gọi tên mạch nhánh (tên nhóm ankyl) theo thứ tự vần chữ cái. Số chỉ vị trí nhánh nào đặt ngay trước gạch nối với tên nhánh đó.

Thí dụ 1 :



2–metyl**prop***an* 2,2–đimetyl**prop***an* 2,3–đimetyl**pent***an*

Thí dụ 2 :



3–etyl–2–metylpent*an*

Chọn mạch chính :

Mạch (a) : 5 C, 2 nhánh } *Đúng*

Mạch (b) : 5 C, 1 nhánh } *Sai*

Đánh số mạch chính :

Số 1 từ đầu bên phải vì đầu phải phân nhánh sớm hơn đầu trái.

Gọi tên nhánh theo vần chữ cái (nhánh etyl gọi trước nhánh metyl) sau đó đến tên mạch C chính rồi đến đuôi *an*.

BÀI TẬP

1. Hãy điền chữ A vào sau tên thông thường, chữ B vào sau tên thay thế và C vào sau tên gốc – chức.

a) pentan [ ] ; b) isopentan [ ] ; c) neopentan [ ] ;

d) 2–metylpropan [ ] ; e) isobutan [ ] ; g) 3–metylpentan [ ]

2. Hãy viết công thức phân tử các ankan chứa :

a) 14 nguyên tử C ; b) 28 nguyên tử C ; c) 14 nguyên tử H ; d) 28 nguyên tử H.

3. Ứng với propan có hai nhóm ankyl là propyl và isopropyl. Hãy viết công thức cấu tạo của chúng và cho biết bậc của nguyên tử cacbon mang hoá trị tự do.

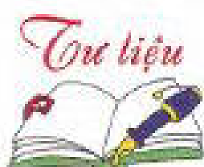
4. Hãy viết công thức cấu tạo và gọi tên theo IUPAC các ankan có công thức phân tử sau :

a) C_4H_{10} ; b) C_5H_{12} ; c) C_6H_{14}.

5. Hãy viết công thức cấu tạo thu gọn và thu gọn nhất của các chất sau :

a) isopentan ; b) neopentan ; c) hexan ;

d) 2,3-đimetylbutan ; e) 3-etyl-2-metylheptan ; g) 3,3-đietylpentan



SỐ LƯỢNG ĐỒNG PHÂN CẤU TẠO Ở ANKAN

Số lượng đồng phân cấu tạo tăng rất nhanh theo số nguyên tử C trong phân tử C_nH_{2n+2} :

n	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30
Số đồng phân	2	3	5	9	18	35	75	4.347	366.319	$4,11.10^9$

Nếu kể cả đồng phân lập thể (đồng phân quang học) thì số lượng đồng phân còn lớn hơn nhiều. Để viết đúng và đủ các đồng phân cấu tạo của một ankan có dưới 10 nguyên tử C trong phân tử, ta có thể tự làm được. Còn để tính ra số lượng đồng phân cấu tạo của một ankan chứa nhiều nguyên tử C hơn, chắc chắn cần phải có sự hỗ trợ của máy tính.

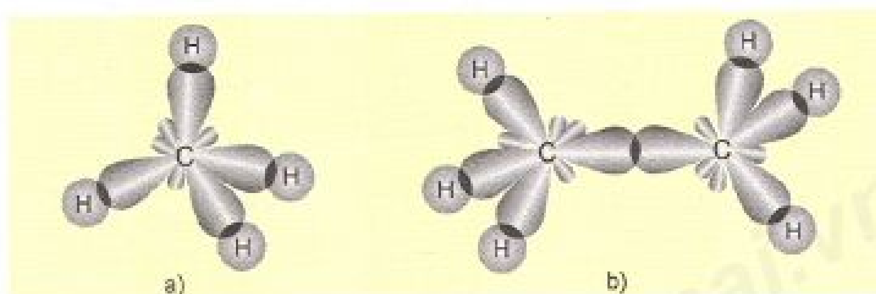
Bài 34

ANKAN : CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÍ

- Biết sự hình thành liên kết và cấu trúc không gian của ankan.
- Biết mối quan hệ giữa cấu tạo và tính chất vật lí của ankan.

I - CẤU TRÚC PHÂN TỬ ANKAN

1. Sự hình thành liên kết trong phân tử ankan

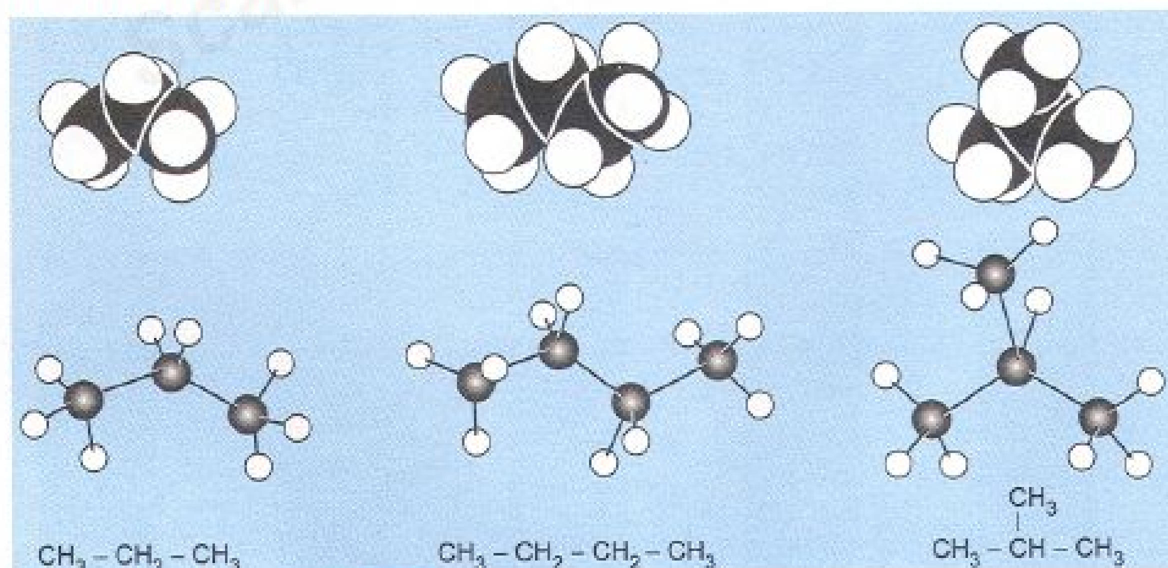


Hình 5.1. Sự hình thành liên kết ở phân tử CH_4 (a) và ở phân tử C_2H_6 (b)

Các nguyên tử C ankan ở trạng thái lai hoá sp^3. Mỗi nguyên tử C nằm ở tâm của tứ diện mà 4 đỉnh là các nguyên tử H hoặc C, liên kết C–C, C–H đều là liên kết σ. Các góc *hoá trị* $\widehat{CCC}$, $\widehat{CCH}$, $\widehat{HCH}$ *đều gần bằng* $109,5^o$.

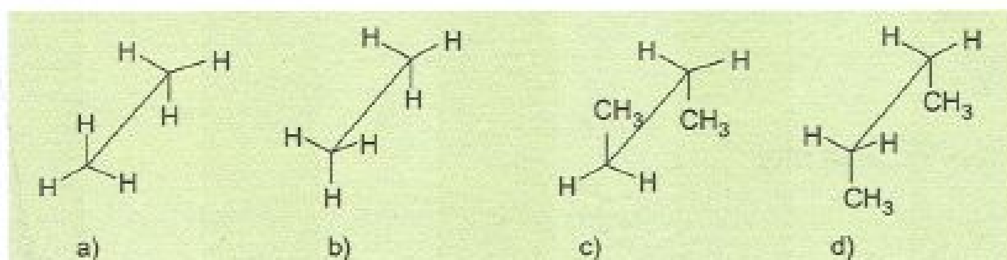
2. Cấu trúc không gian của ankan

a) Mô hình phân tử



Hình 5.2. Mô hình phân tử propan, butan và isobutan.

b) Cấu dạng



Hình 5.3. C_2H_6 : a) Cấu dạng xen kẽ ; b) Cấu dạng che khuất
C_4H_{10} : c) Cấu dạng xen kẽ ; d) Cấu dạng che khuất

- Các nhóm nguyên tử liên kết với nhau bởi liên kết đơn C–C có thể quay tương đối tự do quanh trục liên kết đó tạo ra vô số dạng khác nhau về vị trí tương đối trong không gian gọi là các cấu dạng.
- Cấu dạng xen kẽ bền hơn cấu dạng che khuất.
- Các cấu dạng luôn chuyển đổi cho nhau, không thể cô lập riêng từng cấu dạng được.

II – TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và khối lượng riêng

Bảng 5.2. Hằng số vật lí của một số ankan

Ankan	Công thức	C_n	t_{nc}, °C	t_s, °C	Khối lượng riêng (g/cm^3)
Metan	CH_4	C_1	–183	–162	0,415 (–164°C)
Etan	CH_3CH_3	C_2	–183	–89	0,561 (–100°C)
Propan	$CH_3CH_2CH_3$	C_3	–188	–42	0,585 (–45°C)
Butan	$CH_3[CH_2]_2CH_3$	C_4	–138	–0,5	0,600 (0°C)
Pentan	$CH_3[CH_2]_3CH_3$	C_5	–130	36	0,626 (20°C)
Hexan	$CH_3[CH_2]_4CH_3$	C_6	–95	69	0,660 (20°C)
Heptan	$CH_3[CH_2]_5CH_3$	C_7	–91	98	0,684 (20°C)
Octan	$CH_3[CH_2]_6CH_3$	C_8	–57	126	0,703 (20°C)
Nonan	$CH_3[CH_2]_7CH_3$	C_9	–54	151	0,718 (20°C)
Đecan	$CH_3[CH_2]_8CH_3$	C_{10}	–30	174	0,730 (20°C)
Icosan	$CH_3[CH_2]_{18}CH_3$	C_{20}	37	343	0,778 (20°C)

- Ở điều kiện thường, các ankan từ C_1 đến C_4 ở trạng thái khí, từ C_5 đến khoảng C_{18} ở trạng thái lỏng, từ khoảng C_{18} trở đi ở trạng thái rắn.

• Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và khối lượng riêng của ankan nói chung đều tăng theo số nguyên tử cacbon trong phân tử tức là tăng theo phân tử khối. Ankan nhẹ hơn nước.

2. Tính tan, màu và mùi

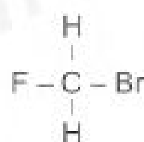
• Ankan không tan trong nước, khi trộn vào nước thì bị tách thành lớp nổi lên trên nên người ta nói chúng kị nước. Ankan là những dung môi không phân cực, hoà tan tốt những chất không phân cực như dầu, mỡ,... chúng là những chất ưa dầu mỡ và ưa bám dính vào quần, áo, lông, da. Những ankan lỏng có thể thấm được qua da và màng tế bào.

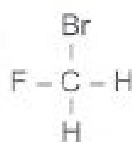
• Ankan đều là những chất không màu

• Các ankan nhẹ nhất như metan, etan, propan là những khí không mùi. Ankan từ C_5–C_{10} có mùi xăng, từ C_{10}–C_{16} có mùi dầu hoả. Các ankan rắn rất ít bay hơi nên hầu như không mùi.

BÀI TẬP

1. Dựa vào hình 5.1, hãy vẽ mô hình rỗng và mô hình đặc của CH_4 và C_2H_6.
2. Bạn em đang phân vân không hiểu 2 công thức dưới đây biểu diễn 2 chất khác nhau hay cùng một chất :

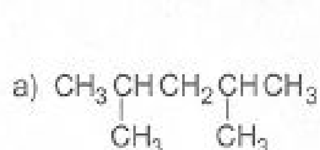


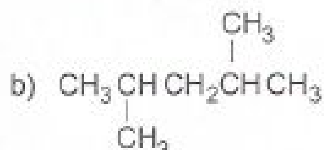


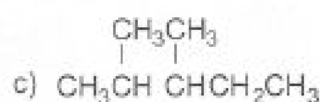
a) Em hãy nêu ý kiến của mình và giải thích cho bạn.

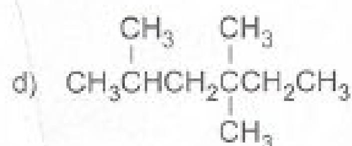
b) Hãy trình bày cách thức giải bài tập này bằng mô hình làm từ những chất liệu có sẵn quanh ta.

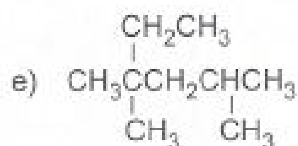
3. Những công thức cấu tạo nào dưới đây biểu diễn cùng một chất, vì sao ? Hãy gọi tên chúng và chỉ rõ bậc của từng nguyên tử C.

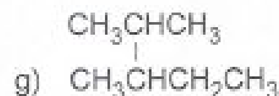












4. Biết rằng thành phần chủ yếu của xăng dầu là hiđrocacbon.

a) Vì sao xăng dầu phải được chứa trong các bình chứa chuyên dụng và phải bảo quản ở những kho riêng ?

b) Vì sao các tàu chở dầu khi bị tai nạn thường gây ra thảm hoạ cho một vùng biển rất rộng ?

c) Vì sao khi các chi tiết máy hoặc đồ dùng bị bẩn dầu mỡ người ta thường dùng xăng hoặc dầu hoả để lau rửa ?

d) Vì sao khi bị cháy xăng dầu không nên dùng nước để dập ?

5. Hãy ghi chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

a) Heptan không tan trong axit sunfuric loãng. [ ]

b) Heptan tan tốt trong H_2SO_4 nguyên chất. [ ]

c) Hexan tan trong dung dịch NaOH đặc. [ ]

d) Hexan tan tốt trong benzen. [ ]

Bài 35

ANKAN : TÍNH CHẤT HOÁ HỌC, ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

- Hiểu tính chất hoá học của ankan.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của ankan.

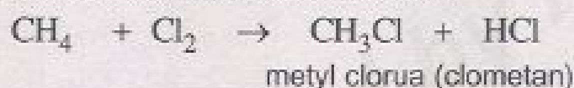
I – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Ở phân tử ankan chỉ có các liên kết C – C và C – H. Đó là các liên kết σ bền vững, vì thế các ankan tương đối trơ về mặt hoá học : Ở nhiệt độ thường chúng không phản ứng với axit, bazơ và chất oxi hoá mạnh (như $KMnO_4$). Vì thế ankan còn có tên là parafin, nghĩa là ít ái lực hoá học.

Dưới tác dụng của ánh sáng, xúc tác và nhiệt, ankan tham gia các phản ứng thế, phản ứng tách và phản ứng oxi hoá.

1. Phản ứng thế

Khi chiếu sáng hoặc đốt nóng hỗn hợp metan và clo sẽ xảy ra phản ứng thế lần lượt các nguyên tử hiđro bằng clo :



$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

metyl clorua (clometan)

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

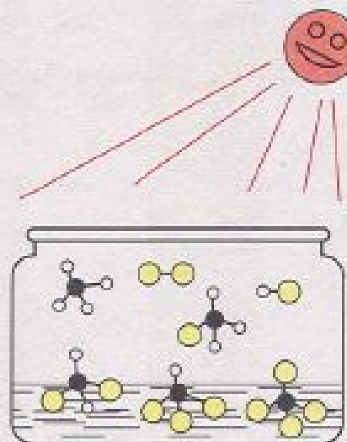
metylen clorua (điclometan)

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

clorofom (triclometan)

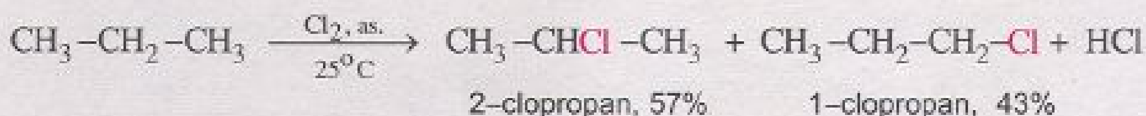
$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

cacbon tetraclorua (tetraclometan)



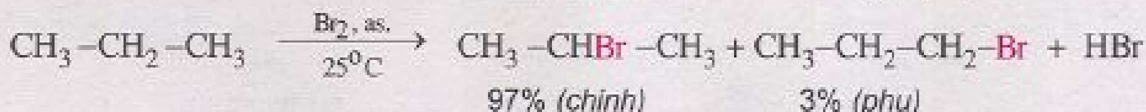
Hình 5.4. Clo hoá metan

Các đồng đẳng của metan cũng tham gia phản ứng thế tương tự metan. *Thí dụ :*



$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[25^oC]{Cl_2,\ as.} CH_3-CHCl-CH_3 + CH_3-CH_2-CH_2-Cl + HCl$$

2–clopropan, 57%   1–clopropan, 43%



$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[25^oC]{Br_2,\ as.} CH_3-CHBr-CH_3 + CH_3-CH_2-CH_2-Br + HBr$$

97% *(chính)*   3% *(phụ)*

Phản ứng thế H bằng halogen thuộc loại phản ứng halogen hoá, sản phẩm hữu cơ có chứa halogen gọi là dẫn xuất halogen

Clo thế H ở cacbon các bậc khác nhau. Brom hầu như chỉ thế H ở cacbon bậc cao. Flo phản ứng mãnh liệt nên phân huỷ ankan thành C và HF. Iot quá yếu nên không phản ứng với ankan

Cơ chế phản ứng halogen hoá ankan

Phản ứng clo hoá và brom hoá ankan xảy ra theo cơ chế gốc - dây chuyền

Bước khơi mào :

$$Cl \,\vdots\, Cl \xrightarrow{as} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \quad (1)$$

Bước phát triển dây chuyền :

$$CH_3 \,\vdots\, H + Cl^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + HCl \quad (2)$$

$${}^{\bullet}CH_3 + Cl \,\vdots\, Cl \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet} \quad (3)$$

$$CH_3 \,\vdots\, H + Cl^{\bullet} \rightarrow .... \quad (2)$$

....

Bước đứt dây chuyền :

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow Cl_2 \quad (4)$$

$${}^{\bullet}CH_3 + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3Cl \quad (5)$$

$${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3 \rightarrow CH_3CH_3 \quad (6)$$

(1) : Phân tử clo hấp thụ ánh sáng bị phân cắt đồng li thành 2 nguyên tử clo.

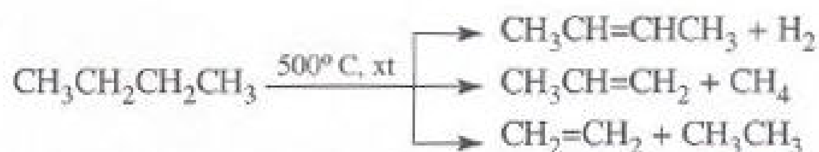
(2) : Nguyên tử clo là một gốc tự do hoạt động, nó ngắt lấy nguyên tử H từ CH_4 tạo ra HCl và gốc tự do ${}^{\bullet}CH_3$.

(3) : Gốc ${}^{\bullet}CH_3$ không bền, nó tách lấy nguyên tử Cl từ Cl_2 để trở thành CH_3Cl bền hơn. Nguyên tử $Cl^{\bullet}$ mới sinh ra ở phản ứng (3) lại tác dụng với CH_4 làm cho phản ứng (2) và (3) lặp đi lặp lại tới hàng chục ngàn lần như một dây chuyền.

(4) (5) (6) : Các gốc tự do kết hợp với nhau thành các phân tử bền hơn.

2. Phản ứng tách (gãy liên kết C – C và C – H)

$$CH_3 - CH_3 \xrightarrow{500^oC,\ xt} CH_2 = CH_2 + H_2$$



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{500^oC,\ xt} \begin{cases} CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \\ CH_3CH{=}CH_2 + CH_4 \\ CH_2{=}CH_2 + CH_3CH_3 \end{cases}$$

Nhận xét : Dưới tác dụng của nhiệt và xúc tác (Cr_2O_3, Fe, Pt,...), các ankan không những bị tách hiđro tạo thành hiđrocacbon không no mà còn bị gãy các liên kết C – C tạo ra các phân tử nhỏ hơn

3. Phản ứng oxi hoá

• Khi đốt, các ankan bị cháy tạo ra CO_2, H_2O và toả nhiều nhiệt :

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \ ; \quad \Delta H = -890kJ$$

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \rightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O$$

Các ankan đầu dãy đồng đẳng rất dễ cháy, toả nhiều nhiệt. Khí CO_2, hơi nước và nhiệt tạo ra nhanh nên có thể gây nổ.

Nếu không đủ oxi, ankan bị cháy không hoàn toàn, khi đó ngoài CO_2 và H_2O còn tạo ra các sản phẩm như CO, muội than, không những làm giảm năng suất toả nhiệt mà còn gây độc hại cho môi trường.

Khi có xúc tác, nhiệt độ thích hợp, ankan bị oxi hoá không hoàn toàn tạo thành dẫn xuất chứa oxi, *thí dụ :*

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{t^o,\ xt} HCH=O + H_2O$$

II - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

a) Trong công nghiệp

Metan và các đồng đẳng được tách từ khí thiên nhiên và dầu mỏ (xem bài Dầu mỏ).

b) Trong phòng thí nghiệm

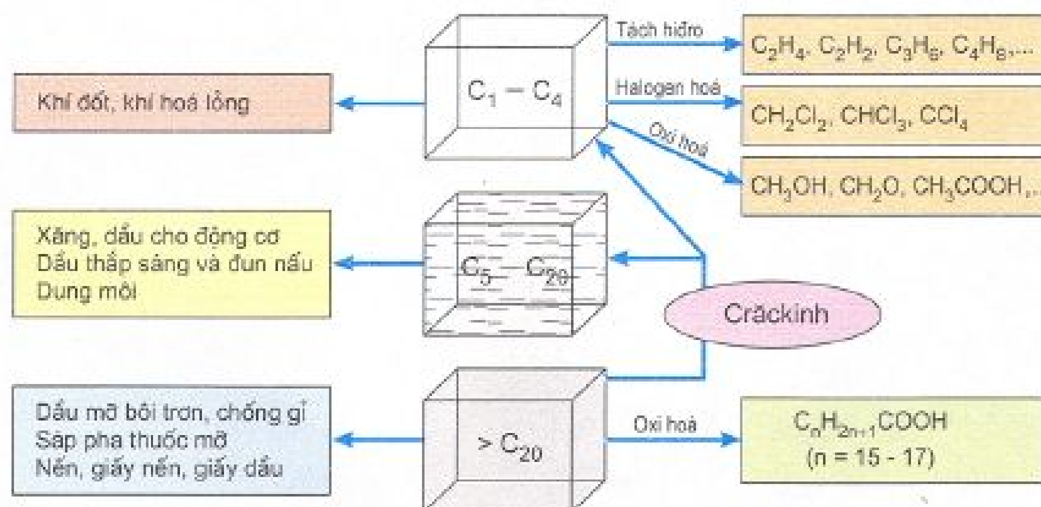
Khi cần một lượng nhỏ metan, người ta nung natri axetat với vôi tôi xút, hoặc có thể cho nhôm cacbua tác dụng với nước :

$$CH_3COONa(r) + NaOH(r) \xrightarrow[\text{nung}]{(CaO)} CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3$$

2. Ứng dụng

Làm nhiên liệu, vật liệu ⟵ ANKAN ⟶ Làm nguyên liệu



BÀI TẬP

1. Ống nghiệm A chứa dung dịch KOH, ống nghiệm B chứa dung dịch H_2SO_4, ống nghiệm C chứa dung dịch $KMnO_4$, ống nghiệm D chứa nước brom. Cho vào mỗi ống nghiệm đó 1 ml octan, lắc đều rồi để yên. Dự đoán hiện tượng xảy ra ở mỗi ống nghiệm và giải thích.
2. Hãy viết công thức phối cảnh các chất mà mô hình của chúng có ở hình 5.4.
3. Viết phương trình và gọi tên phản ứng của isobutan trong các trường hợp sau :

   a) Lấy 1 mol isobutan cho tác dụng với 1 mol clo có chiếu sáng.

   b) Lấy 1 mol isobutan đun nóng với 1 mol brom.

   c) Nung nóng isobutan với xúc tác Cr_2O_3 để tạo thành C_4H_8 (isobutilen).

   d) Đốt isobutan trong không khí.
4. Đốt cháy hoàn toàn một mẫu hiđrocacbon người ta thấy thể tích hơi nước sinh ra gấp 1,2 lần thể tích khí cacbonic (đo trong cùng điều kiện). Biết rằng hiđrocacbon đó chỉ tạo thành 1 dẫn xuất monoclo duy nhất. Hãy xác định công thức cấu tạo của nó.
5. Trong mục ứng dụng của ankan nêu trong bài học, những ứng dụng cụ thể nào dựa chủ yếu vào tính chất vật lí, những ứng dụng cụ thể nào dựa chủ yếu vào tính chất hoá học ?
6. Hãy ghép các cụm từ cho ở cột bên phải vào chỗ trống trong các câu cho ở cột bên trái :

a) Trong bật lửa gas có chứa các ankan.....	A. $C_3 - C_4$
b) Trong bình gas để đun nấu có chứa các ankan.....	B. $C_5 - C_6$
c) Trong dầu hoả có chứa các ankan.....	C. $C_6 - C_{10}$
d) Trong xăng có chứa các ankan.....	D. $C_{10} - C_{16}$

ANKAN VÀ THẾ GIỚI HIỆN ĐẠI

Thế giới càng hiện đại, càng văn minh thì càng tiêu thụ nhiều năng lượng. Nguồn nhiên liệu nào là quan trọng nhất trong việc cung cấp nhiệt năng, điện năng và cơ năng cho đời sống và sản xuất hiện nay ?

Khí thiên nhiên mà thành phần chính là metan dùng để đun nấu, sản xuất hơi nước để sưởi ấm cho cư dân ở xứ lạnh, dùng cho nhà máy phát điện, cung cấp nhiệt cho các nhà máy luyện kim, phân đạm, gốm sứ,... Khí thiên nhiên hoá lỏng (LNG) và khí mỏ dầu hoá lỏng (LPG) mà thành phần chủ yếu là propan và butan ngày nay đã trở thành nguồn nhiên liệu phổ biến, tiện dụng trong đời sống và sản xuất. Xăng, dầu hiện chưa có đối thủ cạnh tranh trong lĩnh vực giao thông vận tải. Theo ước tính, hiện nay khí thiên nhiên và dầu mỏ cung cấp tới khoảng 70%, còn các nguồn khác như than đá, nước, năng lượng hạt nhân chỉ cung cấp khoảng 30% tổng năng lượng mà loài người sử dụng.

Khí metan, thành phần chính của biogas, thoát ra từ sự phân huỷ yếm khí các chất hữu cơ trong các bể ủ phân rác, ngày nay cũng đã trở thành nguồn cung cấp năng lượng quan trọng cho nhiều trang trại, hộ nông dân ở nhiều nơi trên thế giới.

Bài 36

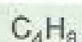
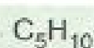
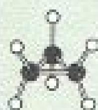
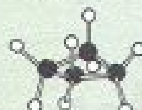
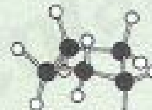
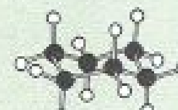
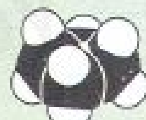
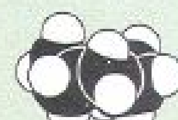
XICLOANKAN

- Biết cấu trúc, đồng phân, danh pháp của một số monoxicloankan.
- Biết tính chất vật lí, tính chất hoá học và ứng dụng của xicloankan.

I – CẤU TRÚC, ĐỒNG PHÂN, DANH PHÁP

1. Cấu trúc phân tử của một số monoxicloankan

Công thức phân tử và cấu trúc một số monoxicloankan không nhánh như sau :

Công thức phân tử :	C_3H_6	 C_4H_8	 C_5H_{10}	C_6H_{12}
Công thức cấu tạo :				
Mô hình rỗng :				
Mô hình đặc :				
Tên gọi :	xiclopropan	xiclobutan	xiclopentan	xiclohexan

Xicloankan là những hiđrocacbon no mạch vòng

Xicloankan có 1 vòng (đơn vòng) gọi là monoxicloankan. Xicloankan có nhiều vòng (đa vòng) gọi là polixicloankan

Monoxicloankan có công thức chung là C_nH_{2n} (n ≥ 3).

Trừ xiclopropan, ở phân tử xicloankan các nguyên tử cacbon không cùng nằm trên một mặt phẳng.

2. Đồng phân và cách gọi tên monoxicloankan

a) Quy tắc

Số chỉ vị trí – Tên nhánh	Xiclo + Tên mạch chính	an

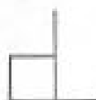
Mạch chính là mạch vòng. Đánh số sao cho tổng các số chỉ vị trí các mạch nhánh là nhỏ nhất.

b) Thí dụ

Một số xicloankan đồng phân ứng với công thức phân tử C_6H_{12} là :

xiclohexan

metylxiclopentan



1,2–đimetylxiclobutan

1,1,2–trimetylxiclopropan

II – TÍNH CHẤT

1. Tính chất vật lí

Bảng 5.3. Tính chất vật lí của một vài xicloankan

Xicloankan	△	□	⬠	⬡
t_{nc}, °C	–127	–90	–94	7
t_s, °C	–33	13	49	81
Khối lượng riêng g/cm³ (nhiệt độ)	0,689 (–40°C)	0,703 (0°C)	0,755 (20°C)	0,778 (20°C)
Màu sắc	Không màu.			
Tính tan	Không tan trong nước, tan trong dung môi hữu cơ.			

2. Tính chất hoá học

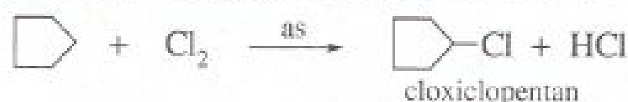
a) Phản ứng cộng mở vòng của xiclopropan và xiclobutan

Xiclobutan chỉ cộng với hiđro :

Xicloankan vòng 5, 6 cạnh trở lên không có phản ứng cộng mở vòng trong những điều kiện trên.

b) Phản ứng thế

Phản ứng thế ở xicloankan tương tự như ở ankan. *Thí dụ :*



c) Phản ứng oxi hoá

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 \xrightarrow{t^o} nCO_2 + nH_2O \quad ; \quad \Delta H < 0$$

$$C_6H_{12} + 9O_2 \xrightarrow{t^o} 6CO_2 + 6H_2O \quad ; \quad \Delta H = -3947,5 \text{ kJ}$$

Xicloankan không làm mất màu dung dịch $KMnO_4$.

III – ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

Ngoài việc tách trực tiếp từ quá trình chưng cất dầu mỏ, xicloankan còn được điều chế từ ankan, *thí dụ :*

2. Ứng dụng

Ngoài việc dùng làm nhiên liệu như ankan, xicloankan còn được dùng làm dung môi, làm nguyên liệu để điều chế các chất khác, *thí dụ :*

BÀI TẬP

1. Hãy ghi chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

   a) Xicloankan là một loại hiđrocacbon mạch vòng. [ ]

   b) Hiđrocacbon mạch vòng là xicloankan. [ ]

   c) Công thức phân tử của monoxicloankan là $(CH_2)_n$. [ ]

   d) Công thức phân tử của xicloankan là C_nH_{2n} . [ ]

   e) Công thức phân tử của monoxicloankan là C_nH_{2n}. [ ]

g) 6 nguyên tử C ở xiclohexan cùng nằm trên 1 mặt phẳng. [ ]

h) 6 nguyên tử C ở xiclohexan không cùng nằm trên 1 mặt phẳng. [ ]

2. Hãy so sánh đặc điểm cấu tạo của

a) xiclopropan với propan. b) xiclohexan với hexan.

3. Hãy viết công thức cấu tạo thu gọn của các xicloankan mà công thức cấu tạo thu gọn nhất của chúng cho ở mục I.2 và chỉ rõ bậc của các nguyên tử cacbon trong các công thức đó.

4. Hãy viết công thức cấu tạo và gọi tên các hiđrocacbon no ứng với công thức phân tử C_5H_{10}.

5. Hãy phân biệt propan và xiclopropan bằng phương pháp hoá học.

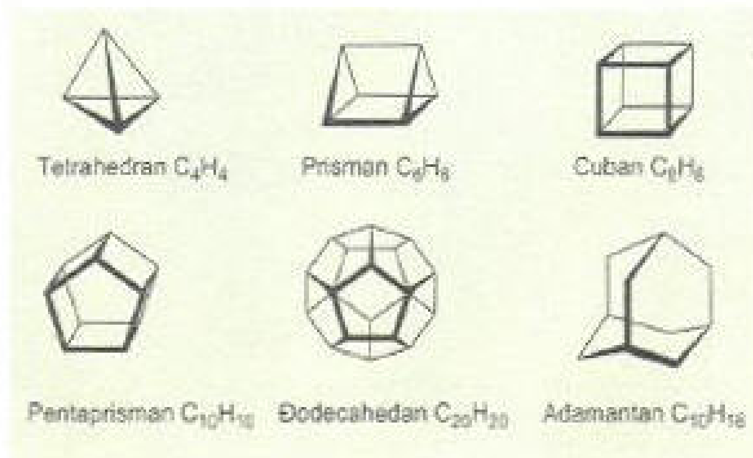
6. Khi oxi hoá hoàn toàn 7,0 mg hợp chất A thu được 11,2 ml khí CO_2 (đktc) và 9,0 mg nước. Tỉ khối hơi của A so với N_2 bằng 2,5. Xác định công thức cấu tạo của A nếu khi clo hoá nó thì chỉ thu được 1 dẫn xuất monoclo duy nhất.

POLIXICLOANKAN HÌNH KHỐI

Rất nhiều hợp chất thiên nhiên (trong thực vật, động vật, dầu mỏ) là những polixicloankan hoặc dẫn xuất của chúng. Nhiều chất có cấu trúc giống như các khối đa diện. Thí dụ ađamantan tách được từ dầu mỏ. Các nhà hoá học còn tổng hợp ra được những polixicloankan hình khối mà các mặt là tam giác, tứ giác hoặc ngũ giác.

Cũng giống như monoxicloankan, các polixicloankan đa diện nếu gồm các vòng 3, 4 cạnh thì rất kém bền, nếu gồm các vòng 5, 6 cạnh thì bền hơn nhiều. Thật vậy, tetrahedran, C_4H_4, cho đến nay chưa điều chế được, mặc dù dẫn xuất tetra*tert*-butyl của nó thì đã được biết. Prisman, C_6H_6, (điều chế được vào năm 1973), là một chất lỏng dễ nổ. Cuban, C_8H_8, (điều chế năm 1964), là chất rắn nóng chảy ở 130 – 131°C. Pentaprisman, $C_{10}H_{10}$ (điều chế năm 1981), nóng chảy ở 128 – 129°C. Ađamantan, $C_{10}H_{16}$, nóng chảy ở 268°C. Đodecahedran, $C_{20}H_{20}$ (điều chế năm 1981) ở dạng tinh thể bền vững, không nóng chảy.

Người ta tổng hợp ra những polixicloankan xinh xắn như hình bên không chỉ vì mục đích nghiên cứu lí thuyết mà còn bởi hi vọng tìm được những ứng dụng thực tế trong lĩnh vực y dược, bán dẫn, chất nổ,... Chẳng hạn, một vài dẫn xuất của ađamantan đã được dùng làm thuốc trị bệnh do vi rút gây ra.



Bài 37

LUYỆN TẬP
Ankan và xicloankan

- Ôn luyện về cấu trúc, danh pháp ankan và xicloankan.
- Biết sự tương tự và sự khác biệt về tính chất vật lí, tính chất hoá học và ứng dụng giữa ankan với xicloankan.

I - KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

Danh pháp	ANKAN : C_nH_{2n+2} Số chỉ vị trí – Tên nhánh | Tên mạch chính | an	XICLOANKAN : C_nH_{2n} Số chỉ vị trí – Tên nhánh | xiclo + Tên mạch chính | an
Cấu trúc	– Công thức chung C_nH_{2n+2} – Csp^3 tạo thành mạch hở, chỉ có các liên kết σ_{C-C} và σ_{C-H} – Mạch cacbon tạo thành đường gấp khúc, $\widehat{HCH} \approx \widehat{HCC} \approx \widehat{CCC} \approx 109,5^o$	– Công thức chung C_nH_{2n} – Csp^3 tạo thành mạch vòng, chỉ có các liên kết σ_{C-C} và σ_{C-H} – $(CH_2)_n$: n = 3, $\widehat{CCC} = 60^o$; n = 4, $\widehat{CCC} \approx 90^o$; n ≥ 5, $\widehat{CCC} \approx 109,5^o$
Tính chất vật lí	– Từ $C_1 - C_4$ ở thể khí, không màu, nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, khối lượng riêng tăng theo phân tử khối. – Nhẹ hơn nước, không tan trong nước, tan trong các dung môi hữu cơ.	– C_3, C_4 ở thể khí. Không màu. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, khối lượng riêng tăng theo phân tử khối. – Nhẹ hơn nước, không tan trong nước, tan trong các dung môi hữu cơ.
Tính chất hoá học	Ở điều kiện thường tương đối trơ : không phản ứng với axit, bazơ và chất oxi hoá. Dưới tác dụng của xúc tác và nhiệt thì tham gia phản ứng thế, tách và oxi hoá. Sản phẩm thu được thường là hỗn hợp của nhiều chất.	Xiclopropan và xiclobutan kém bền. Xiclopropan có phản ứng cộng với H_2, Br_2, HBr,... Xiclobutan có phản ứng cộng với H_2. Các xicloankan có số nguyên tử C lớn hơn 4 tham gia phản ứng thế, tách và oxi hoá tương tự ankan.
Điều chế, ứng dụng	– Chủ yếu tách từ dầu mỏ. – Là nhiên liệu quan trọng nhất. – Làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất.	– Xiclopropan và xiclobutan khó điều chế. Xiclopentan và xiclohexan thường được tách từ dầu mỏ. – Làm nhiên liệu, nguyên liệu.

II - BÀI TẬP

1. Hãy chọn câu đúng trong các câu sau :

A. Hiđrocacbon no là hiđrocacbon không có phản ứng cộng thêm hiđro.

B. Hiđrocacbon no là hiđrocacbon có công thức phân tử C_nH_{2n+2}.

C. Hiđrocacbon không no là hiđrocabon có phản ứng cộng với hiđro.

D. Hiđrocacbon no là hiđrocacbon mà trong phân tử chỉ có liên kết đơn.

2. Hãy so sánh thành phần và đặc điểm cấu trúc của ankan với monoxicloankan.

3. Hãy so sánh nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, khối lượng riêng của các xicloankan $(CH_2)_n$ (với n = 3 – 6) với các ankan tương ứng và rút ra nhận xét.

4. Ankan còn có tên là *parafin*, có nghĩa là *ít ái lực hoá học* (trơ về mặt hoá học). Hãy lấy các thí dụ minh hoạ và giải thích.

5. a) Hãy đánh dấu + vào ô có xảy ra phản ứng ở bảng sau :

	H_2,Ni, 80–120° C	HCl (khí)	Br_2 , as.	$KMnO_4/H_2O$
Propan				
Xiclopropan				
Butan				
Xiclobutan				
Pentan				
Xiclopentan				

b) Viết phương trình và gọi tên sản phẩm nếu xảy ra phản ứng.

6. a) Hãy viết các đồng phân cấu tạo của C_7H_{16}, gọi tên chúng và cho biết em đã làm như thế nào để viết được đầy đủ các đồng phân cấu tạo của C_7H_{16} ?

b) Cũng hỏi như câu (a) đối với trường hợp monoxicloankan C_6H_{12}.

7. Hãy ghi chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

a) Xiclopropan là hiđrocacbon không no vì nó có phản ứng cộng. [ ]

b) Propan không làm mất màu dung dịch $KMnO_4$. [ ]

c) Xiclopropan làm mất màu dung dịch $KMnO_4$. [ ]

d) Khi đun nóng mạnh, propan bị tách H_2 chuyển thành xiclopropan. [ ]

8*. a) Hãy lập công thức tính % về khối lượng của C, H của monoxicloankan theo số lượng nguyên tử C trong phân tử. Nhận xét kết quả thu được.

b) Cũng hỏi như câu (a) đối với ankan. Hàm lượng % C, H ở ankan C_nH_{2n+2} sẽ biến đổi như thế nào khi $n \to \infty$?

THỰC HÀNH
Phân tích định tính. Điều chế và tính chất của metan

- Biết cách xác định sự có mặt của C, H và halogen ở hợp chất hữu cơ, phương pháp điều chế và thử một vài tính chất của metan.
- Tiếp tục rèn luyện các kĩ năng thực hành như nung nóng ống nghiệm chứa chất rắn, thử tính chất của chất khí,...

I - NỘI DUNG THÍ NGHIỆM VÀ CÁCH TIẾN HÀNH

Thí nghiệm 1 : Xác định sự có mặt của C, H trong hợp chất hữu cơ

Nghiền nhỏ khoảng 0,2 – 0,3 g hợp chất hữu cơ (đường kính, băng phiến hoặc tinh bột) rồi trộn đều với 1 g bột CuO. Cho hỗn hợp vào đáy ống nghiệm khô. Cho tiếp 1 g bột CuO để phủ kín hỗn hợp. Đặt 1 mẩu bông có rắc các hạt $CuSO_4$ khan ở phần trên của ống nghiệm. Đậy nút có ống dẫn khí sục vào ống nghiệm chứa nước vôi trong. Lắp dụng cụ như hình 4.5 (bài 27).

Dùng đèn cồn đun nóng nhẹ toàn bộ ống nghiệm, sau đó đun nóng mạnh phần có chứa hỗn hợp phản ứng và ghi lại hiện tượng quan sát được.

Thí nghiệm 2 : Nhận biết halogen trong hợp chất hữu cơ

a) Lấy một mẩu dây đồng dài 20 cm có đường kính khoảng 0,5 mm và cuộn thành hình lò xo khoảng 5 cm. Đốt nóng phần lò xo trên ngọn lửa đèn cồn đến khi ngọn lửa không còn bị nhuốm màu xanh lá mạ.

b) Nhúng phần lò xo vào ống nghiệm đựng hợp chất hữu cơ có chứa halogen như $CHCl_3$, CCl_4, C_6H_5Br, hoặc áp phần lò xo nóng đỏ vào vỏ bọc dây điện hay mẩu dép nhựa rồi đốt phần lò xo đó trên ngọn lửa đèn cồn. Quan sát màu của ngọn lửa.

Thí nghiệm 3 : Điều chế và thử một vài tính chất của metan

Nghiền nhỏ 1 g CH_3COONa khan cùng với 2 g vôi tôi xút (CaO + NaOH) rồi cho vào đáy ống nghiệm có lắp ống dẫn khí (giống như hình 4.5). Đun nóng từ từ, sau đó đun nóng mạnh phần ống nghiệm có chứa hỗn hợp phản ứng đồng thời lần lượt làm các thao tác : a) Đưa đầu ống dẫn khí sục vào dung dịch $KMnO_4$ 1%.

b) Đưa đầu ống dẫn khí sục vào nước brom.

c) Đưa que diêm đang cháy tới đầu ống dẫn khí.

d) Đưa một mẩu sứ trắng chạm vào ngọn lửa của metan.

II - VIẾT TƯỜNG TRÌNH

Chương 6

HIĐROCACBON KHÔNG NO

- Cấu trúc electron của liên kết đôi, liên kết ba và liên kết đôi liên hợp.
- Đồng phân, danh pháp và tính chất của anken, ankađien và ankin.
- Phương pháp điều chế và ứng dụng của anken, ankađien và ankin.
- Khái niệm về tecpen.

Hiđrocacbon không no (hay hiđrocacbon không bão hoà) là hiđrocacbon mà trong phân tử có các liên kết bội ($C = C$, $C \equiv C$).

Hiđrocacbon không no, mạch hở, có một liên kết $C = C$ gọi là ANKEN.

Hiđrocacbon không no, mạch hở, có hai liên kết $C = C$ gọi là ANKAĐIEN.

Hiđrocacbon không no, mạch hở, có một liên kết $C \equiv C$ gọi là ANKIN.

Ong, Bướm thông tin cho đồng loại bằng cách tiết ra những hợp chất mà gốc hiđrocacbon thuộc loại anken hoặc ankađien.

Những chất tạo hương sắc cho các loài hoa thường có chứa liên kết đôi $C = C$.

ANKEN : DANH PHÁP, CẤU TRÚC VÀ ĐỒNG PHÂN

- Biết cấu trúc electron và cấu trúc không gian của anken.
- Biết viết đồng phân cấu tạo, đồng phân hình học và gọi tên anken.

I - ĐỒNG ĐẲNG VÀ DANH PHÁP

1. Dãy đồng đẳng và tên thông thường của anken

Etilen (C_2H_4), propilen (C_3H_6), butilen (C_4H_8),... đều có một liên kết đôi C = C, có công thức chung là C_nH_{2n} ($n \geq 2$). Chúng hợp thành dãy đồng đẳng gọi là dãy đồng đẳng của etilen.

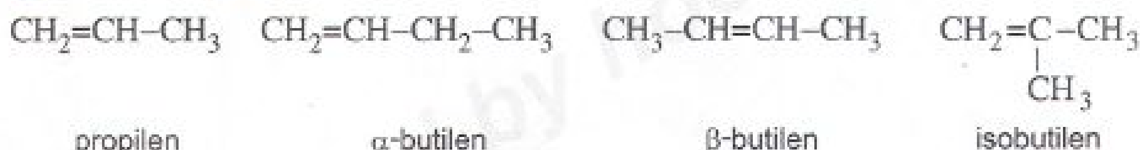
Tên của một số anken đơn giản lấy từ tên của ankan tương ứng nhưng đổi đuôi an thành đuôi ilen. *Thí dụ :*

$CH_2{=}CH{-}CH_3$	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$
propilen	α-butilen	β-butilen	isobutilen

Nhóm $CH_2 = CH-$ được gọi là *nhóm vinyl*.

2. Tên thay thế

a) Quy tắc

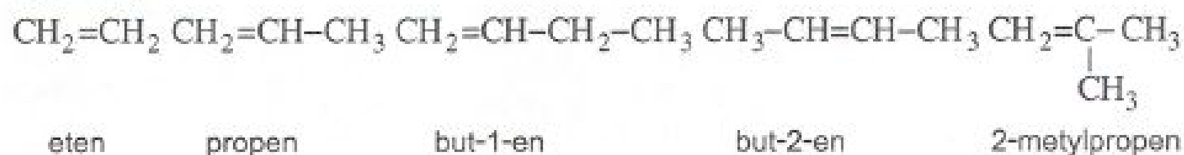


Mạch chính là mạch chứa liên kết đôi, dài nhất và có nhiều nhánh nhất.

Đánh số C mạch chính bắt đầu từ phía gần liên kết đôi hơn.

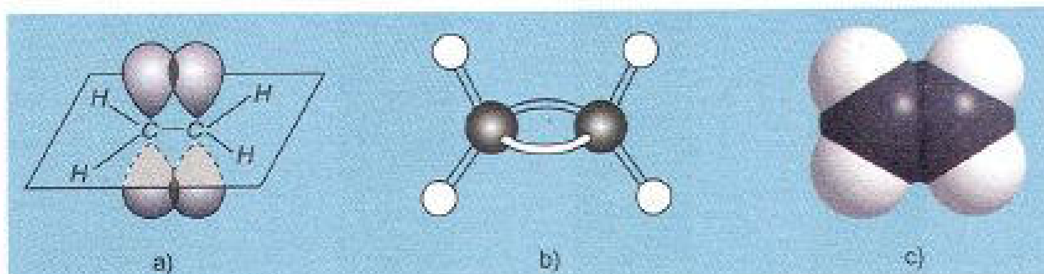
Số chỉ vị trí liên kết đôi ghi ngay trước đuôi *en* (khi mạch chính chỉ có 2 hoặc 3 nguyên tử C thì không cần ghi).

b) Thí dụ



II - CẤU TRÚC VÀ ĐỒNG PHÂN

1. Cấu trúc



Hình 6.1. *Etilen : a) Liên kết π ; b) Mô hình rỗng ; c) Mô hình đặc*

Hai nguyên tử C mang nối đôi ở trạng thái lai hoá sp^2 (lai hoá tam giác, hình 6.1a). Liên kết đôi C=C ở phân tử anken gồm một liên kết σ và một liên kết π. Liên kết σ được tạo thành do sự xen phủ trục (của 2 obitan lai hoá sp^2) nên tương đối bền vững. Liên kết π được tạo thành do sự xen phủ bên (của 2 obitan p) nên kém bền hơn so với liên kết σ. Hai nhóm nguyên tử liên kết với nhau bởi liên kết đôi C=C không quay tự do được quanh trục liên kết (do bị cản trở bởi liên kết π).

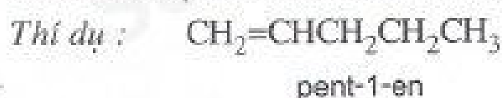
Ở phân tử etilen, hai nguyên tử C và bốn nguyên tử H đều nằm cùng trên một mặt phẳng (gọi là mặt phẳng phân tử), các góc $\widehat{HCH}$ và $\widehat{HCC}$ hầu như bằng nhau và gần bằng 120^o.

2. Đồng phân

a) Đồng phân cấu tạo

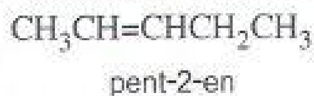
Anken từ C_4 trở lên có đồng phân mạch cacbon và đồng phân vị trí liên kết đôi.

Thí dụ :



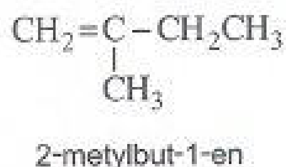
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$

pent-1-en



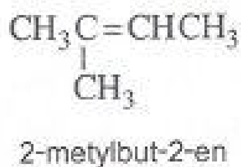
$CH_3CH=CHCH_2CH_3$

pent-2-en



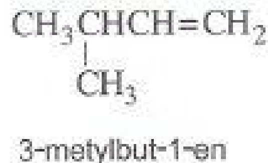
$CH_2=C(CH_3)-CH_2CH_3$

2-metylbut-1-en



$CH_3C(CH_3)=CHCH_3$

2-metylbut-2-en

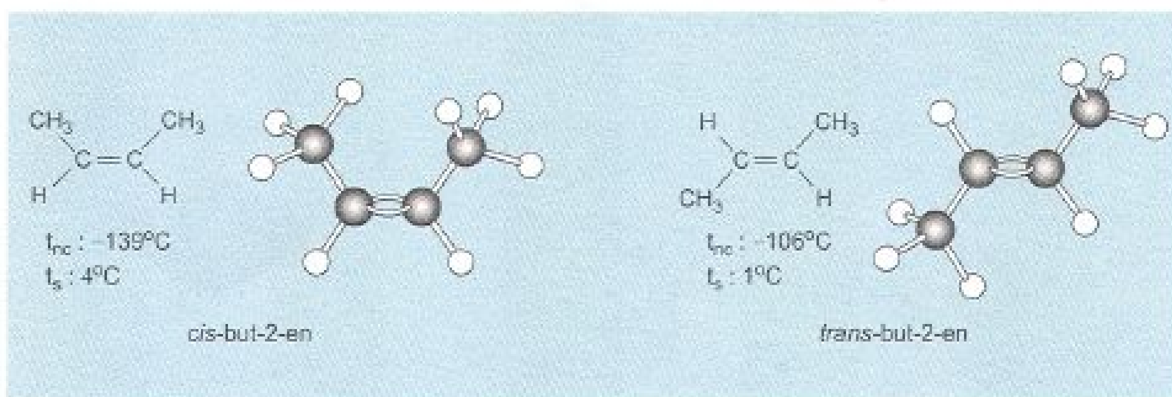


$CH_3CH(CH_3)CH=CH_2$

3-metylbut-1-en

b) Đồng phân hình học

Anken từ C_4 trở lên nếu mỗi C mang liên kết đôi đính với 2 nhóm nguyên tử khác nhau thì sẽ có 2 cách phân bố không gian khác nhau dẫn tới 2 đồng phân hình học. Nếu mạch chính nằm cùng một phía của liên kết C=C thì gọi là đồng phân *cis*. Nếu mạch chính nằm ở hai phía khác nhau của liên kết C=C thì gọi là đồng phân *trans*. *Thí dụ :*



Hình 6.2. Đồng phân hình học của but-2-en

BÀI TẬP

1. Hãy ghi chữ Đ (đúng) hoặc chữ S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

a) Anken là hiđrocacbon mà phân tử có chứa một liên kết đôi C = C. [ ]

b) Anken là hiđrocacbon có công thức phân tử C_nH_{2n}. [ ]

c) Anken là hiđrocacbon không no có công thức phân tử C_nH_{2n}. [ ]

d) Anken là hiđrocacbon mạch hở mà phân tử có chứa một liên kết đôi C = C. [ ]

2. Viết công thức phân tử và công thức cấu tạo chung cho anken. Hãy so sánh thành phần và đặc điểm cấu tạo của anken với ankan và monoxicloankan.

3. Hãy viết công thức cấu tạo các anken sau :

a) pent-2-en b) 2–metylbut-1-en c) 2–metylpent-2-en

d) isobutilen e) 3–metylhex-2-en g) 2,3–đimetylbut-2-en

4. a) Xiclobutan có phải là đồng phân của các buten hay không, nếu có thì là đồng phân loại gì ?

b) Hãy lấy thí dụ để chứng tỏ rằng số lượng đồng phân của anken nhiều hơn của ankan có cùng số nguyên tử C và lí giải vì sao như vậy ?

5. a) Vì sao but-2-en có 2 đồng phân *cis* và *trans* còn but-1-en thì không ?

b) Có cả thảy 6 penten đồng phân, hãy viết công thức, gọi tên và nói rõ chúng thuộc những loại đồng phân nào ?

Bài 40

ANKEN : TÍNH CHẤT, ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

- Biết mối quan hệ giữa cấu tạo và tính chất vật lí của anken.
- Hiểu tính chất hoá học của anken.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của anken.

I - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và khối lượng riêng

Bảng 6.1. Hằng số vật lí của một số anken

Anken	Cấu tạo	t_{nc}, °C	t_s, °C	D, g/cm^3
Eten (etilen)	$CH_2 = CH_2$	– 169	– 104	0,57 (–110°C)
Propen	$CH_2 = CHCH_3$	– 186	– 47	0,61 (– 50°C)
But-1-en	$CH_2 = CHCH_2CH_3$	– 185	– 6	0,63 (– 6°C)
2-Metylpropen	$CH_2 = C(CH_3)_2$	– 141	– 7	0,63 (– 7°C)
Pent-1-en	$CH_2 = CHCH_2CH_2CH_3$	– 165	30	0,64 (20°C)
cis -Pent-2-en	*cis*-$CH_3CH = CHC_2H_5$	– 151	37	0,66 (20°C)
trans -Pent-2-en	*trans*-$CH_3CH = CHC_2H_5$	– 140	36	0,65 (20°C)
Hex-1-en	$CH_2 = CH[CH_2]_3CH_3$	– 140	64	0,68 (20°C)
Hept-1-en	$CH_2 = CH[CH_2]_4CH_3$	– 119	93	0,70 (20°C)
Oct-1-en	$CH_2 = CH[CH_2]_5CH_3$	– 102	122	0,72 (20°C)
Non-1-en	$CH_2 = CH[CH_2]_6CH_3$	–	146	0,73 (20°C)
Đec-1-en	$CH_2 = CH[CH_2]_7CH_3$	– 87	171	0,74 (20°C)

Nhận xét : Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy và khối lượng riêng của anken không khác nhiều so với ankan tương ứng và thường nhỏ hơn so với xicloankan có cùng số nguyên tử C. Ở điều kiện thường, anken từ C_2 đến C_4 là chất khí. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy tăng theo khối lượng mol phân tử. Các anken đều nhẹ hơn nước.

2. Tính tan và màu sắc

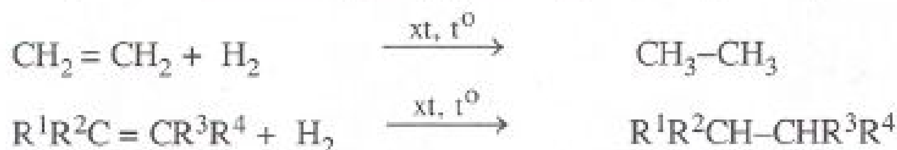
Anken hoà tan tốt trong dầu mỡ. Anken hầu như không tan trong nước và là những chất không màu.

II - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Liên kết π ở nối đôi của anken kém bền vững, nên trong phản ứng dễ bị đứt ra để tạo thành liên kết σ với các nguyên tử khác. Vì thế, liên kết đôi C = C là trung tâm phản ứng gây ra những phản ứng hoá học đặc trưng cho anken như phản ứng cộng, phản ứng trùng hợp và phản ứng oxi hoá.

1. Phản ứng cộng hiđro (phản ứng hiđro hoá)

Khi có mặt chất xúc tác như Ni, Pt, Pd, ở nhiệt độ thích hợp, anken cộng hiđro vào nối đôi tạo thành ankan tương ứng, phản ứng toả nhiệt, *thí dụ :*



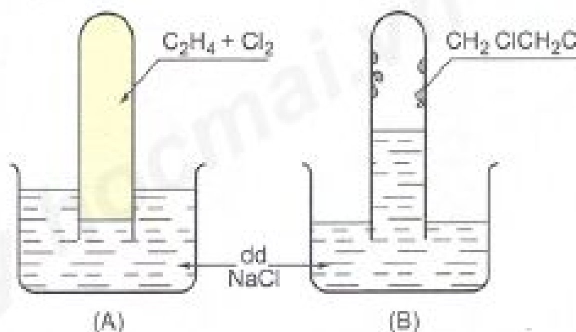
$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{xt,\ t^o} CH_3-CH_3$$

$$R^1R^2C = CR^3R^4 + H_2 \xrightarrow{xt,\ t^o} R^1R^2CH-CHR^3R^4$$

2. Phản ứng cộng halogen (phản ứng halogen hoá)

a) Cộng clo

Etilen và clo đều ít tan trong dung dịch natri clorua. Thoạt đầu mức nước trong ống nghiệm thấp (A). Etilen cộng với clo tạo thành chất lỏng dạng dầu(*), không tan trong nước, bám vào thành ống nghiệm, áp suất trong ống nghiệm giảm làm cho mức nước dâng lên (B).

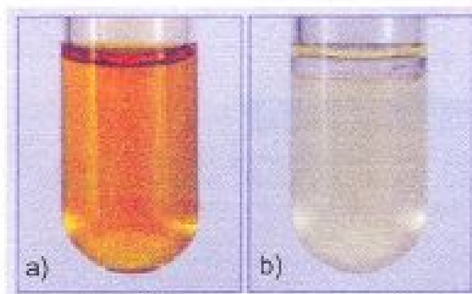


Hình 6.3. Phản ứng của etilen với clo

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2 - CH_2Cl \quad (1,2\text{-đicloetan, } t_s: 83,5^oC)$$

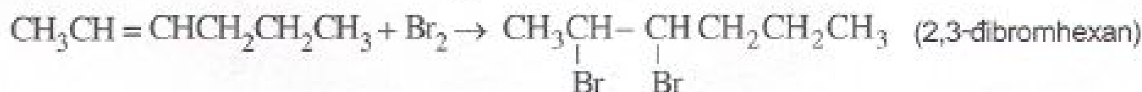
b) Cộng brom

Cho 0,2 ml anken lỏng, chẳng hạn hex−2−en, vào ống nghiệm chứa 2ml nước brom (hình 6.4 a), lắc kĩ rồi để yên, màu vàng−da cam của nước brom bị mất (hình 6.4b).



Hình 6.4. Anken làm mất màu nước brom

Brom dễ cộng vào nối đôi của anken tạo thành dẫn xuất đihalogen không màu :



$$CH_3CH = CHCH_2CH_2CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3\underset{|\atop Br}{CH}-\underset{|\atop Br}{CH}CH_2CH_2CH_3 \quad (2,3\text{-đibromhexan})$$

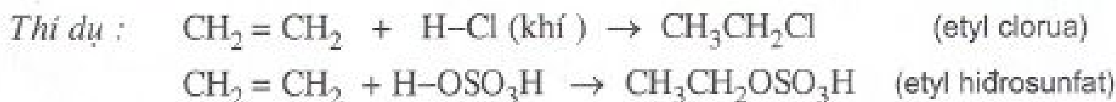
(*) Tên cổ của anken là *olefin*, có nghĩa là *tạo dầu*.

Anken làm mất màu của nước brom, vì thế người ta thường dùng nước brom hoặc dung dịch brom trong CCl_4 làm thuốc thử để nhận biết anken.

3. Phản ứng cộng axit và cộng nước

a) Cộng axit

Hiđro halogenua (HCl, HBr, HI), axit sunfuric đậm đặc,... có thể cộng vào anken.



Thí dụ : $CH_2=CH_2 + H{-}Cl\ (\text{khí}) \rightarrow CH_3CH_2Cl$ (etyl clorua)

$CH_2=CH_2 + H{-}OSO_3H \rightarrow CH_3CH_2OSO_3H$ (etyl hiđrosunfat)

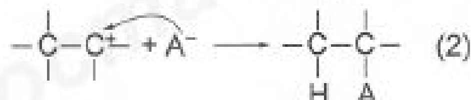
Cơ chế phản ứng cộng axit vào anken

Axit cộng vào anken theo sơ đồ chung :

Phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn liên tiếp :

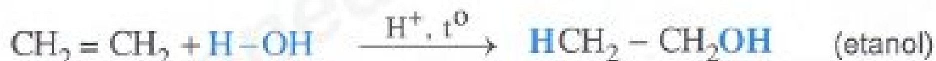
Phân tử H–A bị phân cắt dị li : H^+ tương tác với liên kết π tạo thành cacbocation, còn A^- tách ra.

Cacbocation là tiểu phân trung gian không bền, kết hợp ngay với anion A^- tạo sản phẩm.



b) Cộng nước (phản ứng hiđrat hoá)

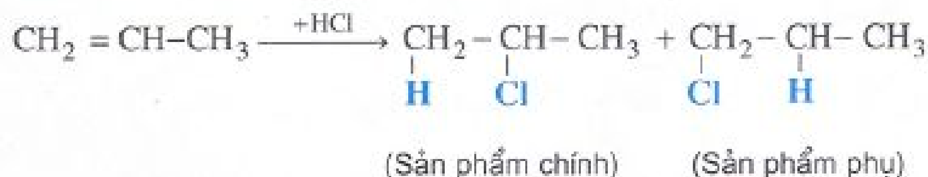
Ở nhiệt độ thích hợp và có xúc tác axit, anken có thể cộng nước, *thí dụ :*



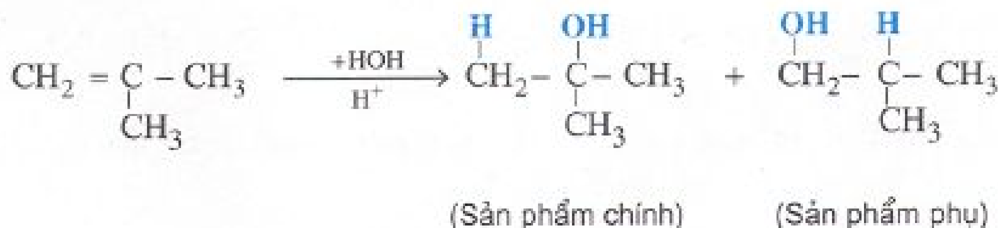
$$CH_2=CH_2 + H{-}OH \xrightarrow{H^+,\ t^o} HCH_2-CH_2OH \quad \text{(etanol)}$$

c) Hướng của phản ứng cộng axit và nước vào anken

Phản ứng cộng axit hoặc nước vào anken không đối xứng thường tạo ra hỗn hợp hai đồng phân, trong đó có một đồng phân là sản phẩm chính. *Thí dụ :*



(Sản phẩm chính) (Sản phẩm phụ)



(Sản phẩm chính) (Sản phẩm phụ)

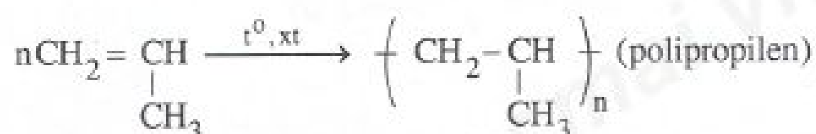
Quy tắc Mac–côp–nhi–côp

Trong phản ứng cộng axit hoặc nước (kí hiệu chung là HA) vào liên kết C = C của anken, H (phần tử mang điện tích dương) ưu tiên cộng vào C mang nhiều H hơn (cacbon bậc thấp hơn), còn A (phần tử mang điện tích âm) ưu tiên cộng vào C mang ít H hơn (cacbon bậc cao hơn).

4. Phản ứng trùng hợp

Các anken ở đầu dãy như etilen, propilen, butilen trong những điều kiện nhiệt độ, áp suất, xúc tác thích hợp thì tham gia phản ứng cộng nhiều phân tử với nhau thành những phân tử mạch rất dài và có khối lượng phân tử rất lớn. Người ta gọi đó là phản ứng trùng hợp. *Thí dụ :*

$$nCH_2=CH_2 \xrightarrow[100\,atm]{Peoxit,\ 100-300^oC} (\!-CH_2-CH_2-\!)_n \quad \text{(polietilen, n = 3000 – 40 000)}$$



$$nCH_2=CH(CH_3) \xrightarrow{t^o,\ xt} (\!-CH_2-CH(CH_3)-\!)_n \quad \text{(polipropilen)}$$

Phản ứng trùng hợp là quá trình kết hợp liên tiếp nhiều phân tử nhỏ giống nhau hoặc tương tự nhau tạo thành những phân tử rất lớn gọi là polime.

Trong phản ứng trùng hợp, chất đầu (các phân tử nhỏ) được gọi là monome. Sản phẩm của phản ứng gồm nhiều mắt xích monome hợp thành nên được gọi là polime. Số lượng mắt xích monome trong một phân tử polime gọi là hệ số trùng hợp và kí hiệu là n.

5. Phản ứng oxi hoá

Giống với ankan, anken cháy hoàn toàn tạo ra CO_2, H_2O và toả nhiều nhiệt :

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O \quad ; \quad \Delta H < 0$$

Khác với ankan, anken làm mất màu dung dịch $KMnO_4$:

$$3CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3HOCH_2\text{–}CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$$

(etylen glicol)

Phản ứng làm mất màu tím của dung dịch kali pemanganat được dùng để nhận ra sự có mặt của liên kết đôi anken.

III – ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

Trong công nghiệp, etilen, propilen và butilen được điều chế bằng phản ứng tách hiđro từ ankan tương ứng hoặc bằng phản ứng crăckinh.

Trong phòng thí nghiệm, etilen được điều chế bằng cách đun etanol với axit sunfuric đậm đặc :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 170^oC} CH_2=CH_2 + H_2O$$

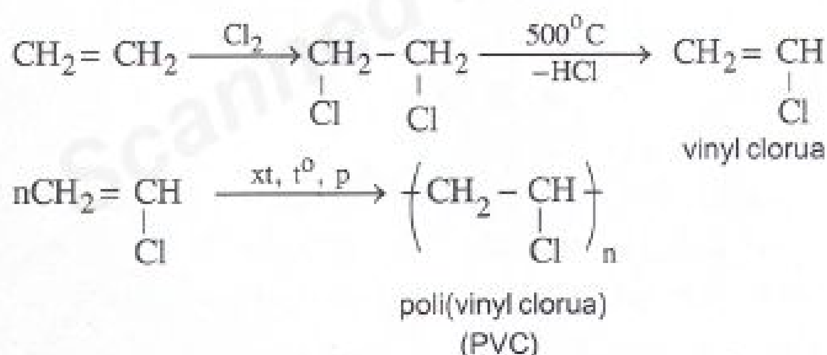
2. Ứng dụng

Trong các hoá chất hữu cơ do con người sản xuất ra thì etilen đứng hàng đầu về sản lượng. Sở dĩ như vậy vì etilen cũng như các anken thấp khác là nguyên liệu quan trọng của công nghiệp tổng hợp polime và các hoá chất hữu cơ khác.

a) Tổng hợp polime

• Trùng hợp etilen, propilen, butilen người ta thu được các polime để chế tạo màng mỏng, bình chứa, ống dẫn nước,... dùng cho nhiều mục đích khác nhau.

• Chuyển hoá etilen thành các monome khác để tổng hợp ra hàng loạt polime đáp ứng nhu cầu phong phú của đời sống và kĩ thuật. *Thí dụ :*

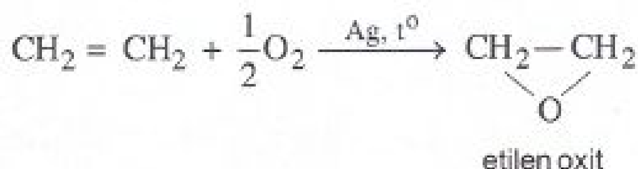


$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl-CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{500^oC} CH_2=CHCl$$

$$nCH_2=CHCl \xrightarrow{xt,\ t^o,\ p} (-CH_2-CHCl-)_n$$

b) Tổng hợp các hoá chất khác

Từ etilen tổng hợp ra những hoá chất hữu cơ thiết yếu như etanol, etilen oxit, etylen glicol, anđehit axetic,...



$$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag,\ t^o} CH_2-CH_2 \text{ (vòng với O)}$$

BÀI TẬP

1. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc chữ S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

   a) Anken là chất kị nước. [ ]

   b) Anken là chất ưa dầu mỡ. [ ]

   c) Liên kết đôi kém bền hơn liên kết đơn. [ ]

   d) Liên kết π kém bền hơn liên kết σ. [ ]

2. Vì sao anken hoạt động hoá học hơn hẳn ankan ? Hãy viết phương trình hoá học của propen dưới tác dụng của các tác nhân và điều kiện phản ứng sau :

   a) Br_2 trong CCl_4 ; b) HI ; c) H_2SO_4 98% ;

   d) H_2O / H^+, t^o ; e) $KMnO_4$ / H_2O ; g) Áp suất và nhiệt độ cao.

3. a) Phản ứng trùng hợp là gì ? Hệ số trùng hợp là gì ? Cho thí dụ.

   b) Viết sơ đồ phản ứng trùng hợp isobutilen và chỉ rõ monome, mắt xích của polime và tính khối lượng mol phân tử trung bình của poliisobutilen nếu hệ số trùng hợp trung bình của nó là 15000.

4. Hiđro hoá hoàn toàn một mẫu olefin thì hết 448 ml H_2 (đktc) và thu được một ankan phân nhánh. Cũng lượng olefin đó khi tác dụng với brom thì tạo thành 4,32 g dẫn xuất đibrom. Giả thiết hiệu suất các phản ứng đạt 100%. Hãy xác định công thức cấu tạo và gọi tên olefin đã cho.

5. Có 3 anken A1, A2 và A3 khi cho tác dụng với H_2 có xúc tác Ni ở 50°C đều tạo thành 2-metylbutan. Hãy xác định công thức cấu tạo, gọi tên 3 anken đó và cho biết quan hệ đồng phân giữa chúng.

6. Một hỗn hợp khí gồm 1 ankan và 1 anken có cùng số nguyên tử C trong phân tử và có cùng số mol. Hỗn hợp này vừa đủ làm mất màu 80,0 g dung dịch 20% brom trong CCl_4. Khi đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp đó thì tạo thành 13,44 lít CO_2 (đktc).

   a) Xác định công thức cấu tạo của ankan và anken đã cho.

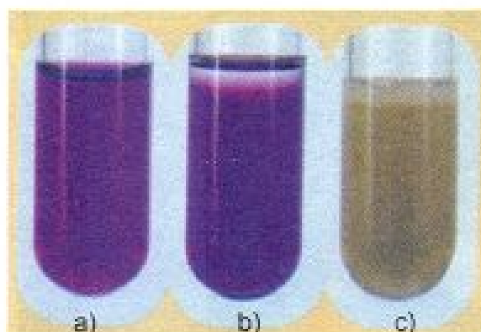
   b) Xác định tỉ khối của hỗn hợp đó so với không khí.

7*. 2,8 g anken A vừa đủ làm mất màu dung dịch chứa 8,0 g Br_2.

   a) Viết phương trình hoá học (dùng công thức chung của anken C_nH_{2n}) và tính khối lượng mol phân tử của A.

   b) Biết rằng khi hiđrat hoá anken A thì thu được chỉ một ancol duy nhất. Hãy cho biết A có thể có cấu trúc như thế nào ?

8. Có 3 ống nghiệm đều chứa dung dịch $KMnO_4$ loãng. Cho vài giọt hexan vào ống nghiệm thứ nhất, vài giọt hex-1-en vào ống nghiệm thứ hai. Lắc đều cả 3 ống nghiệm, để yên thì thu được kết quả như ở hình 6.5.



Hình 6.5. Kết quả thí nghiệm ở bài tập 8.

a) Ống nghiệm thứ nhất và thứ hai đã chuyển thành ống nghiệm nào ở hình 6.5 ?

b) Giải thích kết quả thí nghiệm và viết phương trình hoá học của phản ứng.

9. a) Viết công thức cấu trúc các hiđrocacbon sinh ra khi đehiđro hoá butan với xúc tác ở nhiệt độ 500°C.

b) Nêu ý nghĩa của phản ứng trên.

10. Trong số 20 hoá chất được sản xuất nhiều nhất, H_2SO_4 đứng đầu, etilen chiếm vị trí thứ tư, propilen đứng thứ 9, clo xếp thứ 10,... Hãy nêu lí do làm cho etilen và propilen chiếm được thứ bậc cao như vậy, dùng những phản ứng hoá học để minh hoạ cho ý kiến của mình.

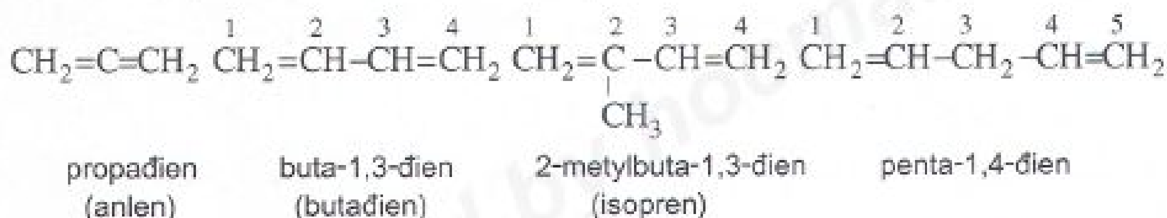
ANKAĐIEN

- Biết đặc điểm cấu trúc của hệ liên kết đôi liên hợp.
- Biết viết phản ứng cộng, phản ứng trùng hợp của butađien và isopren.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của butađien và isopren.

I - PHÂN LOẠI

Hiđrocacbon mà trong phân tử có 2 liên kết đôi C = C gọi là đien, có 3 liên kết đôi C = C gọi là trien,... Chúng được gọi chung là polien.

Hai liên kết đôi trong phân tử đien có thể ở liền nhau (loại liên kết đôi liền), ở cách nhau một liên kết đơn (loại liên kết đôi liên hợp) hoặc cách nhau nhiều liên kết đơn (loại liên kết đôi không liên hợp). *Thí dụ :*



$CH_2{=}C{=}CH_2$ — propađien (anlen)

$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2$ — buta-1,3-đien (butađien)

$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}(CH_3){-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2$ — 2-metylbuta-1,3-đien (isopren)

$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H{=}\overset{5}{C}H_2$ — penta-1,4-đien

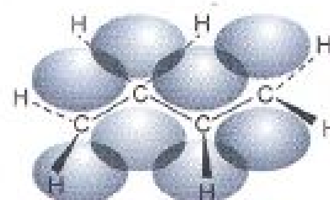
Đien mạch hở, công thức chung C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$), được gọi là ankađien.

Ankađien mà hai liên kết đôi ở cách nhau một liên kết đơn được gọi là ankađien liên hợp. Buta–1,3–đien (thường gọi đơn giản là butađien) và 2–metylbuta–1,3–đien (thường gọi là isopren) là hai ankađien liên hợp đặc biệt quan trọng.

II - CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ PHẢN ỨNG CỦA BUTAĐIEN VÀ ISOPREN

1. Cấu trúc phân tử butađien

Bốn nguyên tử C của buta–1,3–đien đều ở trạng thái lai hoá sp^2. Các obitan lai hoá sp^2 của chúng tạo thành các liên kết σ với nhau và với 6 nguyên tử H. Cả 10 nguyên tử đều nằm trên cùng một mặt phẳng (mặt phẳng phân tử). Ở mỗi nguyên tử C còn 1 obitan p có trục song song với nhau (vuông góc với mặt phẳng phân tử), chúng không những xen phủ nhau từng đôi một để tạo thành 2 liên kết π riêng rẽ mà còn xen phủ

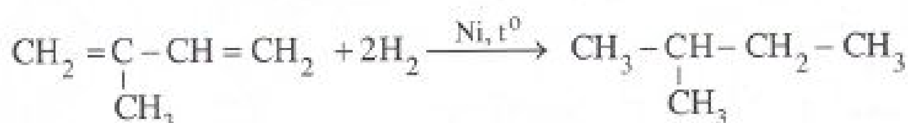


Hình 6.6. Sự tạo thành liên kết liên hợp ở buta-1,3-đien

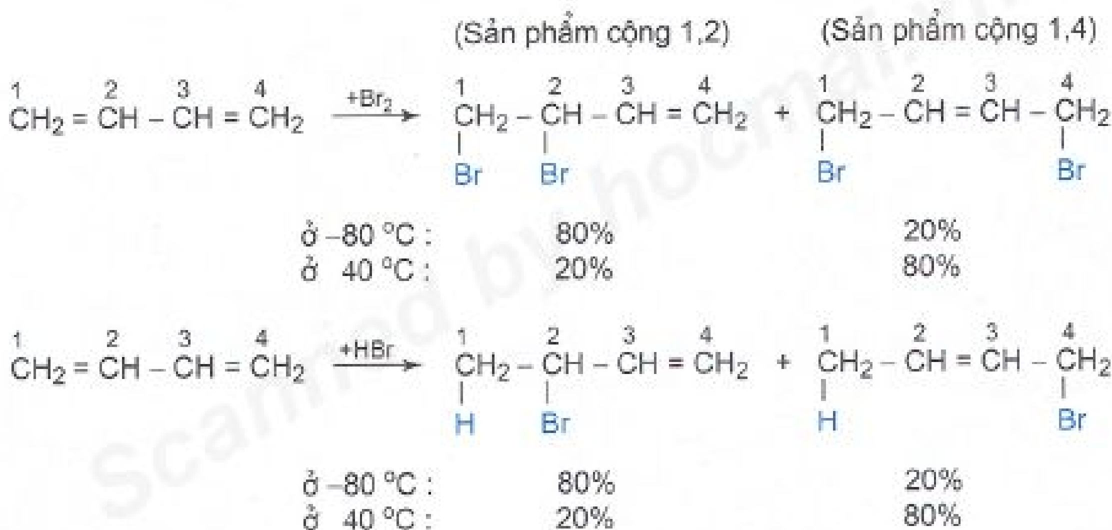
liên tiếp với nhau tạo thành hệ liên kết π liên hợp chung cho toàn phân tử (hình 6.6). Vì thế phản ứng hoá học của buta–1,3–đien có những đặc điểm khác với anken và các đien không liên hợp.

2. Phản ứng của buta-1,3-đien và isopren

a) Cộng hiđro



b) Cộng halogen và hiđro halogenua



Buta–1,3–đien cũng như isopren có thể tham gia phản ứng cộng Cl_2, Br_2, HCl, HBr,... và thường tạo thành hỗn hợp các sản phẩm theo kiểu cộng 1,2 và cộng 1,4.

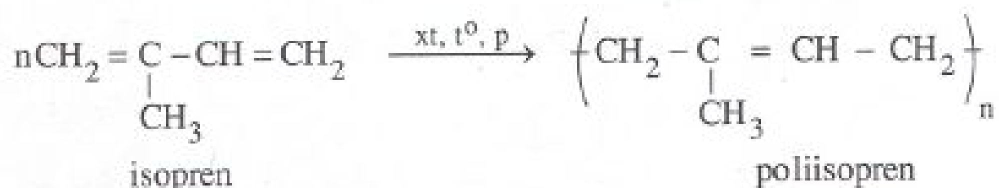
Ở nhiệt độ thấp thì ưu tiên tạo thành sản phẩm cộng 1,2 ; ở nhiệt độ cao thì ưu tiên tạo ra sản phẩm cộng 1,4. Nếu dùng dư tác nhân (Br_2, Cl_2,...) thì chúng có thể cộng vào cả 2 liên kết C=C.

c) Phản ứng trùng hợp

Khi có mặt chất xúc tác, ở nhiệt độ và áp suất thích hợp, buta–1,3–đien và isopren tham gia phản ứng trùng hợp chủ yếu theo kiểu cộng 1,4 tạo thành các polime mà mỗi mắt xích có chứa 1 liên kết đôi ở giữa :

$$nCH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{xt,\ t^o,\ p} (-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$$

butađien — polibutađien



$$nCH_2=C(CH_3)-CH=CH_2 \xrightarrow{xt,\ t^o,\ p} (-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_n$$

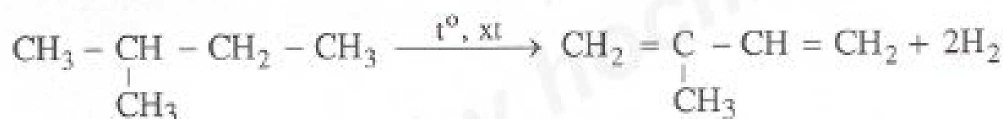
isopren — poliisopren

Polibutađien và poliisopren đều có tính đàn hồi cao nên được dùng để chế cao su tổng hợp. Loại cao su này có tính chất gần giống với cao su thiên nhiên.

3. Điều chế, ứng dụng của butađien và isopren

Hiện nay trong công nghiệp butađien và isopren được điều chế bằng cách tách hiđro từ ankan tương ứng, *thí dụ :*

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{t^o,\ xt} CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2$$



$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{t^o,\ xt} CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2+2H_2$$

Butađien và isopren là những monome rất quan trọng. Khi trùng hợp hoặc đồng trùng hợp chúng với các monome thích hợp khác sẽ thu được những polime có tính đàn hồi như cao su thiên nhiên, lại có thể có tính bền nhiệt, hoặc chịu dầu mỡ nên đáp ứng được nhu cầu đa dạng của kĩ thuật.

BÀI TẬP

1. a) Hãy phân biệt các khái niệm *polien, đien, ankađien.*

   b) Đien được phân loại như thế nào ? Mỗi loại cho 1 thí dụ.

   c) Viết công thức phân tử chung của ankađien, so sánh với công thức chung của ankan và anken.

2. a) Viết công thức cấu tạo và gọi tên các ankađien đồng phân có công thức phân tử : C_4H_6 và C_5H_8.

   b)* Đồng phân cấu tạo nào của pentađien có thể tồn tại dưới dạng các đồng phân hình học ? Viết công thức lập thể của chúng.

3. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau đây :

a) 4 nguyên tử C của buta-1,3-đien cùng nằm trên một đường thẳng. [ ]

b) 4 nguyên tử C của buta-1,3-đien cùng nằm trên một mặt phẳng. [ ]

c) 4 trục của 4 obitan p của 4 nguyên tử C ở buta-1,3-đien nằm trên một mặt phẳng. [ ]

d) 6 nguyên tử H của buta-1,3-đien không cùng ở trên mặt phẳng với 4 nguyên tử C. [ ]

e) 4 obitan p của 4 nguyên tử C ở buta-1,3-đien xen phủ với nhau tạo ra obitan π chung. [ ]

4. a) Viết phương trình hoá học của phản ứng khi cho buta-1,3-đien và isopren lần lượt tác dụng với H_2, Cl_2 theo tỉ lệ mol ankađien : tác nhân = 1 : 1 và ankađien : tác nhân = 1 : 2

b) Vì sao phản ứng hoá học của buta-1,3-đien và isopren có nhiều điểm giống nhau ?

5. Nhiệt phân nhựa cây gutta peccha người ta thu được một chất lỏng A chứa 88,23 % C ; 11,76 % H. Tỉ khối hơi của A so với nitơ bằng 2,43. Cứ 0,340 g A phản ứng với brom dư thì cho 1,940 g một chất lỏng nặng hơn nước và không tan trong nước. Cho A phản ứng với H_2 dư thì thu được isopentan.

a) Hãy xác định công thức phân tử của A.

b) Các dữ kiện trên đã đủ để xác định công thức cấu tạo của A chưa, vì sao ?

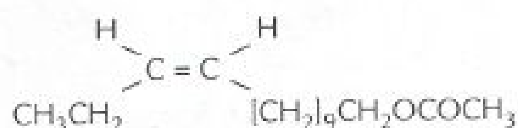
6. Nhiệt phân hỗn hợp butan, but-1-en và but-2-en người ta thu được buta-1,3-đien với hiệu suất 80% (theo số mol). Hãy tính khối lượng polibutađien thu được từ 1000 m^3 (27°C, 1 atm) hỗn hợp khí trên, biết rằng phản ứng trùng hợp đạt hiệu suất 90%.

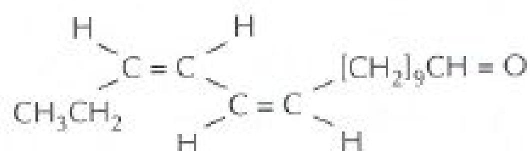
PHEROMON

Pheromon là các hợp chất hoá học do sinh vật tiết ra để thông tin cho đồng loại, chẳng hạn về nguồn thức ăn, về mối nguy hiểm. Thí dụ, khi một con ong thợ tìm thấy nguồn mật hoa, nó tiết ra chất geraniol có mùi thơm hoa hồng nhằm lôi kéo các ong thợ khác đến đó. Khi bị tấn công, ong liền tiết ra một loại *pheromon báo nguy* kêu gọi các ong khác bay đến đánh trả kẻ thù.

Pheromon nhằm hấp dẫn, lôi cuốn đồng loại khác giới gọi là *pheromon giới* hay là *chất dụ dẫn giới*. Rất nhiều pheromon giới của côn trùng có chứa trong phân tử những liên kết đôi biệt lập hay liên hợp có cấu hình xác định (*cis* hoặc *trans*). Thí dụ loài bướm cái sinh ra sâu hại ngô dụ dẫn bướm đực bằng một pheromon thuộc loại este có một liên kết

đôi ở cấu hình *cis* ; còn loài bướm sâu hại cam quýt thì lại tiết ra một pheromon loại andehit có hai liên kết đôi cùng ở cấu hình *cis* :





Côn trùng nhận ra pheromon của đồng loại ở những nồng độ cực kì thấp, cỡ một vài trăm phân tử trong một cm^3 không khí. Vì thế pheromon có hiệu lực trong phạm vi bán kính khá lớn. Sử dụng chất dụ dẫn có thể tập trung được côn trùng (chẳng hạn như bướm sâu hại cây trồng) đến địa điểm đặt thuốc để tiêu diệt chúng mà không cần phải phun thuốc tràn lan trên đồng ruộng. Đó là một cách phối hợp biện pháp sinh học với hoá học phòng trừ dịch hại nhằm đảm bảo cho sự phát triển nông nghiệp một cách bền vững.

Bài 42

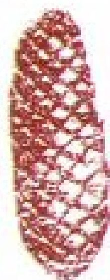
KHÁI NIỆM VỀ TECPEN

- Biết khái niệm về tecpen, thành phần và cấu tạo của tecpen.
- Biết nguồn gốc và giá trị của một số đại biểu tecpen để bảo vệ, phát triển và sử dụng hợp lí nguồn tecpen.

I - THÀNH PHẦN, CẤU TẠO VÀ DẪN XUẤT

1. Thành phần

Tecpen là tên gọi nhóm hiđrocacbon không no thường có công thức chung là $(C_5H_8)_n$ ($n \geq 2$), thường gặp trong *giới thực vật*. Tecpen có nhiều trong *tinh dầu thảo mộc* như tinh dầu thông, sả, quế, chanh, cam,...



$C_{10}H_{16}$: α–tecpinen, β–tecpinen, α–pinen

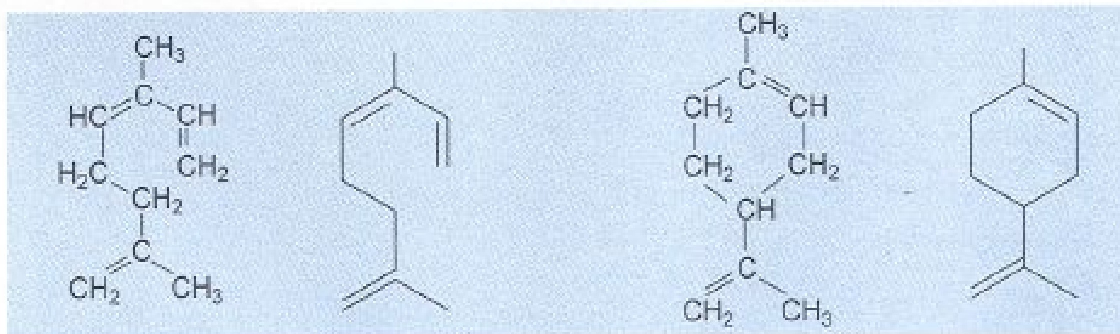
$C_{15}H_{24}$: α–cedren, β–cedren, α–selinen

$C_{40}H_{56}$: caroten, licopen

Hình 6.7. Một số tecpen tách được từ thực vật

2. Cấu tạo

Phân tử tecpen có cấu tạo mạch hở hoặc mạch vòng và có chứa các liên kết đôi C = C. *Thí dụ* :



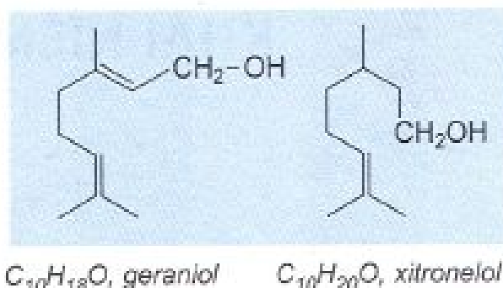
$C_{10}H_{16}$, oximen
(trong tinh dầu lá húng quế)

$C_{10}H_{16}$, limonen
(trong tinh dầu chanh, bưởi)

3. Một vài dẫn xuất chứa oxi của tecpen

a) Loại mạch hở

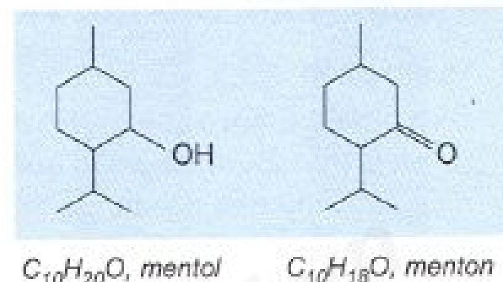
Geraniol có trong tinh dầu hoa hồng. Xitronelol có trong tinh dầu sả. Các hợp chất này đều có mùi thơm đặc trưng, là những đơn hương quý dùng trong công nghiệp hương liệu và thực phẩm,...



$C_{10}H_{18}O$, geraniol *$C_{10}H_{20}O$, xitronelol*

b) Loại mạch vòng

Mentol và menton (có trong tinh dầu bạc hà) không những được đưa vào kẹo bánh, kem đánh răng,..., mà còn dùng để chế thuốc chữa bệnh.



$C_{10}H_{20}O$, mentol *$C_{10}H_{18}O$, menton*

II - NGUỒN TECPEN THIÊN NHIÊN

1. Nguồn tecpen thiên nhiên

Tecpen và dẫn xuất chứa oxi của tecpen thường gặp trong giới thực vật. Chúng có thể tập trung ở các bộ phận khác nhau như lá, thân, hoa, quả hoặc rễ các loài thảo mộc.

Nhiều tecpen công thức $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, có trong quả, lá và nhựa loài thông. Squalen ($C_{30}H_{50}$) có trong dầu gan cá. Caroten và licopen ($C_{40}H_{56}$) là sắc tố màu đỏ của cà rốt và cà chua chín.

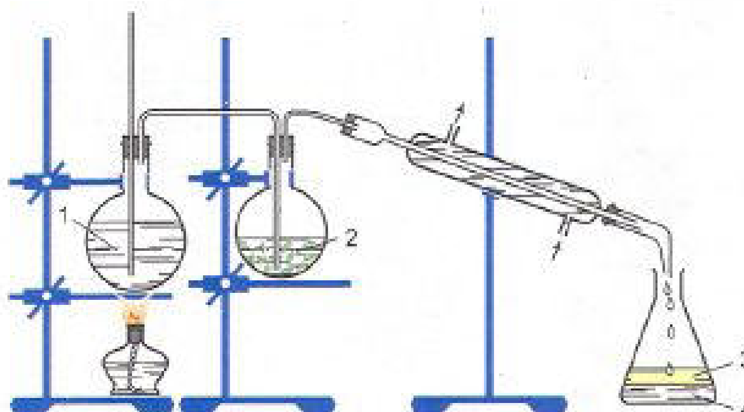
Các dẫn xuất chứa oxi của tecpen cũng rất phổ biến và quan trọng. Chẳng hạn, retinol (vitamin A, $C_{20}H_{29}OH$) có trong lòng đỏ trứng, dầu gan cá,..., phitol ($C_{20}H_{39}OH$) ở dạng este có trong chất diệp lục của cây xanh,...

2. Khai thác tecpen

Phương pháp thường dùng nhất để khai thác tecpen từ thực vật là dùng cách chưng cất với hơi nước để lôi cuốn lấy tinh dầu từ các bộ phận chứa nhiều tinh dầu của thực vật.

Sơ đồ chưng cất lôi cuốn hơi nước trong phòng thí nghiệm được giới thiệu ở hình 6.8.

Trong sản xuất, người ta dùng nồi cấp hơi nước, thùng chứa nguyên liệu, các bộ phận sinh hàn, ống dẫn bằng hợp kim bền. Ở nước ta có xí nghiệp sản xuất tinh dầu hồi ở Lạng Sơn, các xưởng sản xuất tinh dầu hương nhu, tinh dầu bạc hà, tinh dầu quế, tinh dầu sả, tinh dầu xá xị,... ở nhiều vùng khác nhau.



Hình 6.8. Chưng cất lôi cuốn hơi nước

1. Bình cấp hơi nước ;
2. Bình chứa nguyên liệu chưng cất ;
3. Lớp tinh dầu ;
4. Lớp nước.

3. Ứng dụng của tecpen

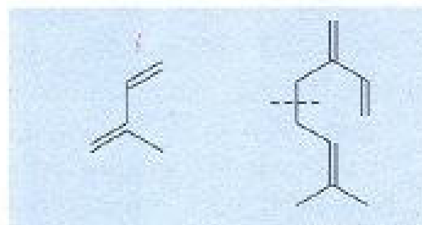
Tecpen và dẫn xuất được dùng nhiều làm hương liệu trong công nghiệp mĩ phẩm (nước hoa, dầu gội, xà phòng, kem đánh răng,...) và công nghiệp thực phẩm (bánh kẹo, nước giải khát,...). Tecpen và dẫn xuất của tecpen còn được dùng để sản xuất dược phẩm.

BÀI TẬP

1. a) Tecpen là gì ?

   b) Tecpen có ở nguồn thiên nhiên nào ?

2. Phân tử tecpen có thể có cấu tạo mạch hở hay mạch vòng nhưng dường như do isopren kết hợp với nhau theo kiểu "đầu nối với đuôi". Tức là có thể phân chia phân tử tecpen thành những mắt xích có cấu tạo giống như bộ khung cacbon của phân tử isopren. Em hãy chỉ rõ điều đó trên công thức của oximen và limonen (công thức cho ở bài học).



isopren, C_5H_8 mirxen, $C_{10}H_{16}$

3. Hãy dự đoán trạng thái khí, lỏng hay rắn, tính tan của oximen và limonen. Làm thế nào để tách lấy chúng từ thực vật.

4. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau đây :

   a) Tecpen là sản phẩm trùng hợp isopren. [ ]

   b) Tinh dầu thảo mộc là hỗn hợp các tecpen và dẫn xuất chứa oxi của chúng. [ ]

   c) Trong tinh dầu thảo mộc có nhiều tecpen và dẫn xuất chứa oxi của chúng. [ ]

   d) Trong kẹo cao su bạc hà có trộn tinh dầu bạc hà. [ ]

e) Trong kẹo cao su bạc hà có mentol và menton. [ ]

g) Trong kem đánh răng mùi bạc hà màu xanh, có trộn lá bạc hà nghiền nhỏ. [ ]

h) Nước hoa là dung dịch tinh dầu thơm tách từ hoa quả thực vật. [ ]

i) Nước hoa là dung dịch có chứa các chất thơm thiên nhiên hoặc tổng hợp và các chất phụ trợ khác. [ ]

k) Dầu gió chế từ tinh dầu thảo mộc. [ ]

5. Viết các phương trình hoá học của phản ứng sau :

a) Oximen + H_2 (dư) →

b) Oximen + Br_2 (dư) →

c) Xitronelol + Na →

d) Xitronelol + Br_2 →

6. Hãy quan sát kĩ hình 6.8 và nói rõ cách hoạt động của thiết bị chưng cất lôi cuốn hơi nước và tác dụng của các bộ phận trong thiết bị đó.

ANKIN

- Biết đồng đẳng, đồng phân, danh pháp, tính chất vật lí và cấu trúc phân tử của ankin.
- Hiểu sự giống nhau và khác nhau về tính chất hoá học giữa ankin và anken.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của axetilen.

I - ĐỒNG ĐẲNG, ĐỒNG PHÂN, DANH PHÁP, TÍNH CHẤT VẬT LÍ VÀ CẤU TRÚC

1. Đồng đẳng, đồng phân, danh pháp

Ankin là những hiđrocacbon mạch hở có 1 liên kết ba trong phân tử.

Ankin đơn giản nhất, C_2H_2 ($HC \equiv CH$), có tên thông thường là axetilen.

Dãy đồng đẳng của axetilen có công thức chung là C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$, với một liên kết ba). *Thí dụ* : $HC \equiv CH$, $CH_3 - C \equiv CH$,...

Ankin từ C_4 trở đi có đồng phân vị trí nhóm chức, từ C_5 trở đi có thêm đồng phân mạch cacbon.

Theo IUPAC, quy tắc gọi tên ankin tương tự như gọi tên anken, nhưng dùng đuôi in để chỉ liên kết ba (xem bảng 6.2).

2. Tính chất vật lí

Nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, khối lượng riêng của một số ankin được liệt kê ở bảng 6.2.

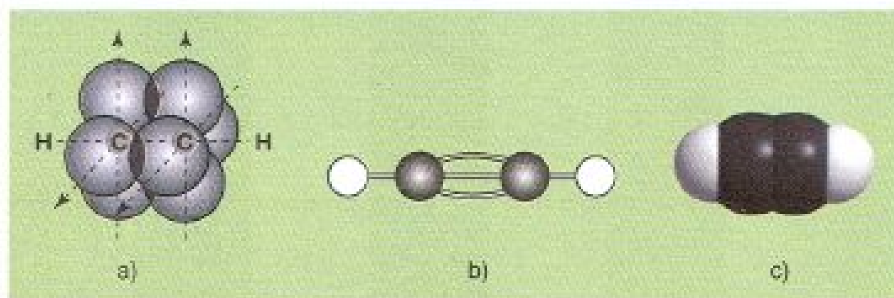
Bảng 6.2. Tên thay thế và tính chất vật lí của một số ankin

Ankin	Cấu tạo	t^o_s, °C	t^o_{nc}, °C	D, g/cm^3
Etin	$HC \equiv CH$	– 75	– 82	0,62 (– 80°C)
Propin	$HC \equiv C–CH_3$	– 23	– 104	0,68 (– 27°C)
But-1-in	$HC \equiv CCH_2CH_3$	8	– 130	0,67 (0°C)
But-2-in	$CH_3C \equiv CCH3$	27	– 28	0,691 (20°C)
Pent-1-in	$HC \equiv CCH_2CH_2CH_3$	40	– 106	0,695 (20°C)
Pent-2-in	$CH_3C \equiv CCH_2CH_3$	55	– 101	0,714 (20°C)

3. Cấu trúc phân tử

Trong phân tử ankin, hai nguyên tử C liên kết ba ở trạng thái lai hoá sp (lai hoá đường thẳng). Liên kết ba $C \equiv C$ gồm 1 liên kết σ và 2 liên kết π. Hai nguyên tử

C mang liên kết ba và 2 nguyên tử liên kết trực tiếp với chúng nằm trên một đường thẳng (hình 6.9).



Hình 6.9. Axetilen :
a) Liên kết π ; b) Mô hình rỗng ; c) Mô hình đặc.

II - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng cộng

a) Cộng hiđro

Khi có xúc tác Ni, Pt, Pd ở nhiệt độ thích hợp, ankin cộng với H_2 tạo thành ankan :

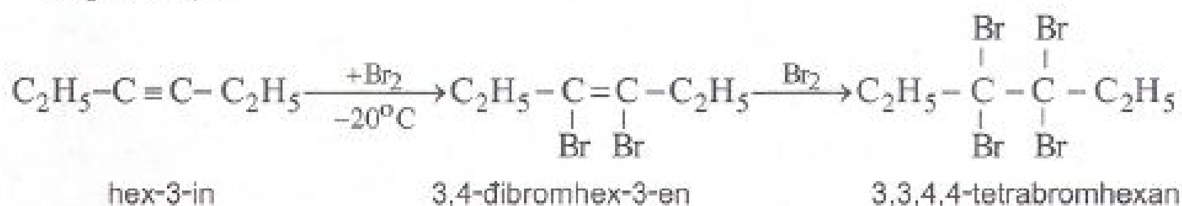
$$CH \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni,\ t^o} CH_3-CH_3$$

Muốn dừng lại ở giai đoạn tạo ra anken thì phải dùng xúc tác là hỗn hợp Pd với $PbCO_3$:

$$CH \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd/PbCO_3} CH_2=CH_2$$

b) Cộng brom

Giống như anken, ankin làm mất màu nước brom, phản ứng xảy ra qua hai giai đoạn. Muốn dừng lại ở giai đoạn thứ nhất thì cần thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp, *thí dụ* :



$$C_2H_5-C\equiv C-C_2H_5 \xrightarrow[-20^oC]{+Br_2} C_2H_5-\underset{Br}{C}=\underset{Br}{C}-C_2H_5 \xrightarrow{Br_2} C_2H_5-\underset{Br}{\overset{Br}{C}}-\underset{Br}{\overset{Br}{C}}-C_2H_5$$

hex-3-in　　　　3,4-đibromhex-3-en　　　　3,3,4,4-tetrabromhexan

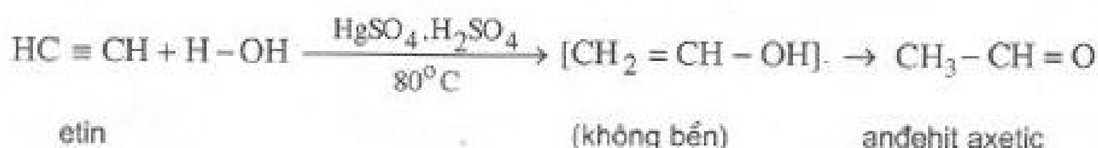
c) Cộng hiđro clorua

$$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow[150-200^oC]{HgCl_2} CH_2=CH-Cl \quad \text{(vinyl clorua)}$$

$$CH_2=CH-Cl + HCl \longrightarrow CH_3-CHCl_2 \quad \text{(1,1-đicloetan)}$$

d) Cộng nước (hiđrat hoá)

Khi có mặt xúc tác $HgSO_4$ trong môi trường axit, H_2O cộng vào liên kết ba tạo ra hợp chất trung gian không bền và chuyển thành anđehit hoặc xeton, *thí dụ* :



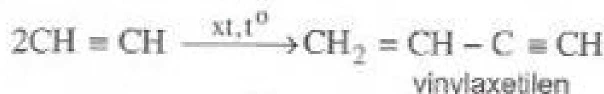
$$HC \equiv CH + H-OH \xrightarrow[80^oC]{HgSO_4, H_2SO_4} [CH_2 = CH-OH] \rightarrow CH_3-CH=O$$

etin (không bền) anđehit axetic

Phản ứng cộng HX, H_2O vào các ankin trong dãy đồng đẳng của axetilen cũng tuân theo quy tắc Mac–côp–nhi–côp như anken.

e) Phản ứng đime hoá và trime hoá

Hai phân tử axetilen có thể cộng hợp với nhau tạo thành vinylaxetilen :



$$2CH \equiv CH \xrightarrow{xt, t^o} CH_2 = CH - C \equiv CH$$

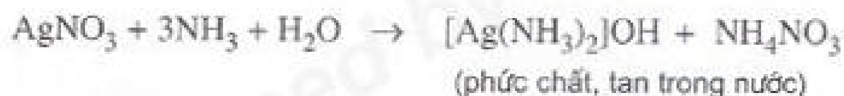
vinylaxetilen

Ba phân tử axetilen có thể cộng hợp với nhau thành benzen :

$$3CH \equiv CH \xrightarrow{xt, t^o} C_6H_6$$

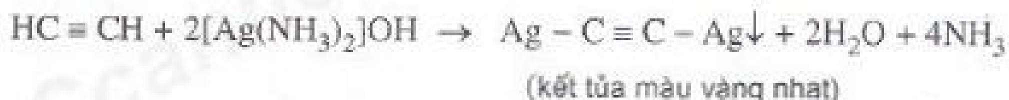
2. Phản ứng thế bằng ion kim loại

Nguyên tử H đính vào cacbon mang liên kết ba linh động hơn rất nhiều so với H đính với cacbon mang liên kết đôi và liên kết đơn, do đó nó có thể bị thay thế bằng nguyên tử kim loại. *Thí dụ*, khi cho axetilen sục vào dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac thì xuất hiện kết tủa màu vàng nhạt sau chuyển sang màu xám :



$$AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4NO_3$$

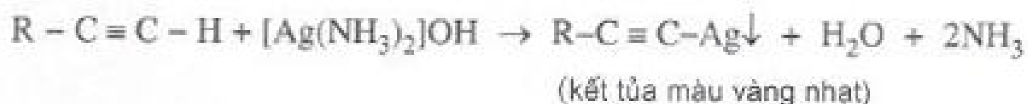
(phức chất, tan trong nước)



$$HC \equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag - C \equiv C - Ag\downarrow + 2H_2O + 4NH_3$$

(kết tủa màu vàng nhạt)

Phản ứng này không những dùng để nhận ra axetilen mà cả các ankin có nhóm $H - C \equiv C-$ (các ankin mà liên kết ba ở đầu mạch) :



$$R - C \equiv C - H + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R-C \equiv C-Ag\downarrow + H_2O + 2NH_3$$

(kết tủa màu vàng nhạt)

3. Phản ứng oxi hoá

Các ankin cháy trong không khí tạo ra CO_2, H_2O và toả nhiều nhiệt :

$$C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O \; ; \quad \Delta H < 0$$

Giống như anken, ankin làm mất màu dung dịch $KMnO_4$. Khi đó nó bị oxi hoá ở liên kết ba tạo ra hỗn hợp các sản phẩm phức tạp, còn $KMnO_4$ thì bị khử thành MnO_2 (kết tủa màu nâu đen).

III - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

• Phương pháp chính điều chế axetilen trong công nghiệp hiện nay là nhiệt phân metan ở 1500°C, phản ứng thu nhiệt mạnh :

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^oC} CH \equiv CH + 3H_2$$

Nhiệt độ sôi của axetilen là –75°C nên dễ được tách ra khỏi hỗn hợp với hiđrô.

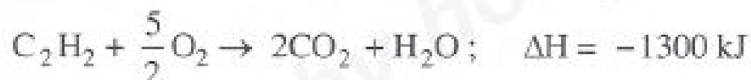
• Ở những nơi mà công nghiệp dầu khí chưa phát triển, người ta điều chế axetilen theo sơ đồ sau :

$$CaO + 3C \xrightarrow[-CO]{\text{lò điện}} CaC_2 \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Canxi cacbua sản xuất trong công nghiệp (từ vôi sống và than đá) là chất rắn, màu đen xám, trước kia được dùng tạo ra C_2H_2 để thắp sáng vì vậy nó được gọi là "đất đèn". Ngày nay, để điều chế một lượng nhỏ axetilen trong phòng thí nghiệm hoặc trong hàn xì, người ta vẫn thường dùng đất đèn. Axetilen điều chế từ đất đèn thường có tạp chất (H_2S, NH_3, PH_3,...) có mùi khó chịu gọi là mùi đất đèn.

2. Ứng dụng

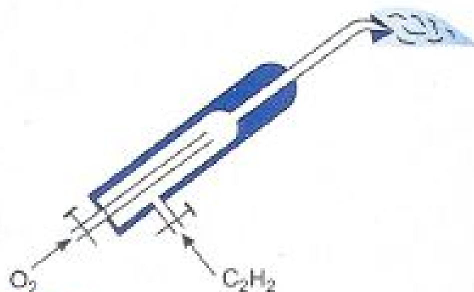
Axetilen cháy trong oxi tạo ra ngọn lửa có nhiệt độ khoảng 3000°C nên được dùng trong đèn xì axetilen – oxi để hàn và cắt kim loại :



$$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O \; ; \quad \Delta H = -1300 \text{ kJ}$$

Sử dụng axetilen phải rất cẩn trọng vì khi nồng độ axetilen trong không khí từ 2,5% trở lên có thể gây ra cháy nổ.

Axetilen và các ankin khác còn được dùng làm nguyên liệu để tổng hợp các hoá chất cơ bản khác như vinyl clorua, vinyl axetat, vinylaxetilen, anđehit axetic,...



Hình 6.10. Sơ đồ cấu tạo đèn xì axetilen-oxi

BÀI TẬP

1. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau đây :
   a) Ankin là phần còn lại sau khi lấy đi 1 nguyên tử H từ phân tử ankan. [ ]
   b) Ankin là hiđrocacbon mạch hở có công thức phân tử C_nH_{2n-2}. [ ]
   c) Ankin là hiđrocacbon không no có 1 liên kết ba $C \equiv C$. [ ]
   d) Ankin là hiđrocacbon mạch hở có 1 liên kết ba $C \equiv C$. [ ]
   e) Ankin là hợp chất có công thức chung là $R^1\text{-}C \equiv C\text{-}R^2$ với R^1, R^2 là H hoặc nhóm ankyl. [ ]
2. Viết công thức cấu tạo và gọi tên các hiđrocacbon mạch hở ứng với công thức phân tử C_5H_8 và cho biết chúng thuộc những loại đồng phân nào.

3. Hãy viết phương trình hoá học của phản ứng giữa propin với các chất sau :

a) H_2, xúc tác Ni

b) H_2, xúc tác Pd / $PbCO_3$

c) Br_2 / CCl_4 ở – 20°C

d) Br_2 / CCl_4 ở 20°C

e) $AgNO_3$, NH_3 / H_2O

g) HCl (khí, dư)

h) HOH, xúc tác Hg^{2+}/ H^+

4. Bằng phản ứng hoá học, hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau :

a) Etan, etilen và axetilen ; b) Butađien và but-1-in ; c) But-1-in và but-2-in.

5. a) Vì sao trong công nghiệp, phương pháp điều chế axetilen từ metan hiện đang được sử dụng rộng rãi hơn phương pháp đi từ đá vôi và than đá ?

b) Hãy viết sơ đồ phản ứng điều chế vinyl clorua từ axetilen và từ etilen.

c) Vì sao hiện nay người ta chỉ sử dụng phương pháp đi từ etilen.

6*. Nhiệt phân 3,36 lít metan ở 1500°C trong vòng 0,10 giây. Dẫn toàn bộ hỗn hợp khí thu được qua dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac cho đến khi nó không làm mất màu dung dịch thuốc tím thì thấy thể tích hỗn hợp khí giảm đi 20% so với ban đầu (các thể tích khí đều đo ở cùng điều kiện).

a) Tính hiệu suất của phản ứng nhiệt phân.

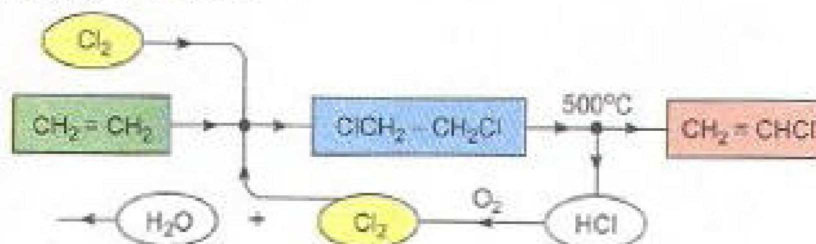
b) Xác định thành phần % về thể tích hỗn hợp thu được sau nhiệt phân.

c) Hãy đề nghị phương pháp tách axetilen từ hỗn hợp thu được sau nhiệt phân.

AXETILEN HAY ETILEN ?

Trước những năm năm mươi của thế kỉ XX, công nghiệp tổng hợp hữu cơ dựa trên nguyên liệu chính là axetilen. Từ axetilen người ta điều chế được axetanđehit (cộng nước), vinyl clorua (cộng HCl), vinylaxetilen (đime hoá) rồi butađien và cloropren, acrilonitrin (cộng HCN), vinyl axetat (cộng CH_3COOH), ankyl vinyl ete (cộng ancol),... Các chất này dùng để sản xuất hoá chất hữu cơ cơ bản khác và quan trọng hơn là để tổng hợp các polime sản xuất ra các chất dẻo và cao su tổng hợp.

Ngày nay, nhờ sự phát triển vượt bậc của công nghệ khai thác và chế biến dầu mỏ, etilen trở thành nguyên liệu rẻ hơn, tiện lợi hơn nhiều so với axetilen. Vì thế, các hoá chất hữu cơ cơ bản và các monome kể trên đều được sản xuất từ etilen hoặc từ các hiđrocacbon thu được khi crăckinh dầu mỏ. Việc điều chế chúng dựa vào những sơ đồ phản ứng mới với những xúc tác hiệu quả không những là phương pháp kinh tế hơn mà còn ít ảnh hưởng đến môi trường hơn. Thí dụ, vinyl clorua và vinyl axetat được điều chế theo các sơ đồ mà chất thải ra môi trường chỉ là nước.



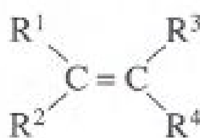
Hình 6.11. Sơ đồ kĩ thuật sản xuất vinyl clorua từ etilen

LUYỆN TẬP
Hiđrocacbon không no

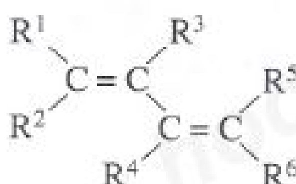
- Hiểu mối liên quan giữa cấu tạo và tính chất các loại hiđrocacbon không no đã học.
- Biết sự giống nhau và khác nhau về tính chất giữa anken, ankin và ankađien.
- Biết nguyên tắc chung điều chế các hiđrocacbon không no dùng trong công nghiệp hoá chất.

I – NHỮNG KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

1. Cấu trúc



anken, C_nH_{2n}



ankađien liên hợp, C_nH_{2n-2}

ankin, C_nH_{2n-2}

2. Tính chất vật lí

Từ $C_2 - C_4$ ở thể khí, $\geq C_5$ ở thể lỏng hoặc rắn ; không màu, không tan trong nước, nhẹ hơn nước.

3. Tính chất hoá học

- Cộng hiđro : Khi có xúc tác (Ni, Pt, Pd) và nhiệt độ thích hợp đều bị hiđro hoá thành ankan tương ứng. Từ ankin, dùng xúc tác $Pd/PbCO_3$ thì thu được anken.
- Cộng halogen : Đều làm mất màu dung dịch brom và bị halogen hoá thành dẫn xuất đi– hoặc tetrahalogen.
- Cộng HA : Anken và ankin cộng với axit và nước theo quy tắc Mac-côp-nhi-côp. Anka–1,3–đien cộng theo kiểu 1,2 và 1,4.
- Trùng hợp : Anken và ankađien đầu dãy đều dễ trùng hợp thành polime, ankin không bị trùng hợp mà chỉ bị đime hoá, trime hoá,...
- Oxi hoá : Đều làm mất màu dung dịch $KMnO_4$; Khi cháy toả nhiều nhiệt.

4. Điều chế và ứng dụng

- Công nghiệp sản xuất anken, ankađien và ankin từ ankan dầu mỏ.
- Anken, ankađien chủ yếu dùng sản xuất polime làm chất dẻo, cao su.

Ankin và anken được dùng để sản xuất các dẫn xuất của hiđrocacbon.

II - BÀI TẬP

1. a) Hãy điền tiếp các số thích hợp vào bảng sau :

Hiđrocacbon	Công thức phân tử	Số nguyên tử H ít hơn ankan tương ứng	Số liên kết pi (π)	Số vòng (v)	Tổng số (π + v)(**)
Ankan	C_nH_{2n+2}	0	0	0	0
Monoxicloankan	C_nH_{2n}	2	0	1	1
Anken	C_nH_{2n}				
Ankađien	C_nH_{2n-2}				
Ankin	C_nH_{2n-2}				
Oximen(*)	$C_{10}H_{16}$				
Limonen(*)	$C_{10}H_{16}$				

(*) Công thức cấu tạo cho ở bài "Khái niệm về tecpen".

(**) Dùng kí hiệu (π + v) trong các bài tập sẽ có lợi và gọn.

b) Hãy cho biết số lượng nguyên tử H ở phân tử xicloankan và ở phân tử mỗi loại hiđrocacbon không no ít hơn ở phân tử ankan tương ứng là bao nhiêu, giải thích vì sao lại ít hơn ngần ấy.

2. Hãy điền các từ hoặc các số cho dưới đây vào chỗ trống trong các câu sau :

a) Anken và ...(1)... đều có (π + v) = 1, nhưng ...(2)... có (v) = 1 còn ...(3)... có (v) = ...(4)...

b) ...(5)... và ...(6)... đều có (π + v) = 2, chúng đều có π = ...(7)... và (v) = ...(8)...

A : ankin ; B : 1 ; C : xicloankan ; D : 2 ; E : anken ; G : ankađien ; H : 2 ; K : 0

3. a) Menton (mùi bạc hà) có công thức phân tử $C_{10}H_{18}O$, chỉ chứa 1 liên kết đôi. Hỏi nó có cấu tạo mạch hở hay mạch vòng ?

b) Vitamin A công thức phân tử $C_{20}H_{30}O$ có chứa 1 vòng 6 cạnh không chứa liên kết ba. Hỏi trong phân tử có mấy liên kết đôi ?

4. a) Hãy viết *công thức cấu tạo chung* của anken, ankađien, ankin và nêu đặc điểm trong cấu trúc không gian của chúng.

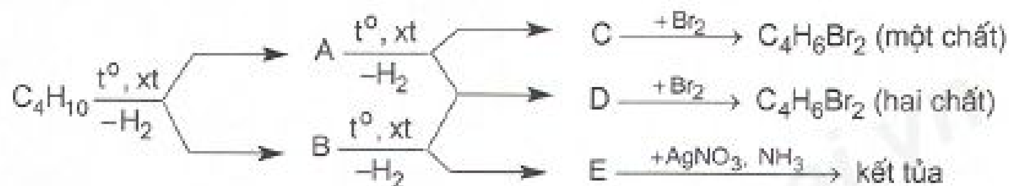
b) Hãy cho biết những nhóm nguyên tử nào quyết định đặc tính hoá học của anken, ankađien, ankin. Vì sao ?

c) Hãy kể những phản ứng đặc trưng của anken, anka–1,3–đien và ankin.

5. a) Hãy nêu nguyên tắc chung điều chế anken, ankađien, ankin để dùng trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ. Lấy thí dụ điều chế chất tiêu biểu cho mỗi loại.

b) Vì sao etilen là hoá chất hữu cơ được sản xuất với sản lượng lớn nhất ?

6. Dùng công thức cấu tạo hãy viết các phương trình hoá học của phản ứng theo sơ đồ sau :



7. Khi đốt cháy hoàn toàn một hiđrocacbon ở thể khí (điều kiện thường) thì thấy thể tích các khí tạo thành sau phản ứng đúng bằng thể tích các khí tham gia phản ứng (ở cùng nhiệt độ và áp suất). Hãy cho biết hiđrocacbon đó có thể nhận những công thức phân tử như thế nào ?

8*. Hỗn hợp A gồm hai chất kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng của etilen. Cho 3,36 lít (đktc) hỗn hợp khí trên phản ứng hoàn toàn với Br_2 trong CCl_4 thì thấy khối lượng bình chứa brom tăng thêm 7,7 g.

a) Hãy xác định công thức phân tử của hai anken đó.

b) Xác định thành phần phần trăm về thể tích của hỗn hợp A.

c) Viết công thức cấu tạo của các anken đồng phân có cùng công thức phân tử với hai anken đã cho.

9*. Nhiệt phân 2,8 lít (đktc) etan ở 1200° C rồi cho một nửa hỗn hợp khí thu được sục qua bình đựng nước brom (dư) thì thấy khối lượng bình này tăng thêm 1,465 g. Cho nửa hỗn hợp khí còn lại phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac thì thu được 0,60 g kết tủa màu vàng. Biết rằng phản ứng nhiệt phân tạo ra etilen, axetilen là phản ứng không hoàn toàn, các phản ứng tiếp sau đó đều xảy ra hoàn toàn. Hãy xác định thành phần phần trăm về thể tích của hỗn hợp khí thu được.

TEFLON ĐƯỢC PHÁT MINH NHƯ THẾ NÀO ?

Tháng 4 năm 1938, Tiến sĩ Roy J. Plun-ket (Roy J. Plunkett) làm việc ở phòng thí nghiệm của Hãng Đu-pông quyết định thử dùng tetrafloetilen làm khí sinh hàn cho máy lạnh. Ông mở van một bình thép chứa khí nén tetrafloetilen, không thấy có khí thoát ra. Lẽ ra chỉ cần bỏ bình đó, lấy bình khí khác để dùng thì ông cân bình đó và nhận thấy khối lượng của nó đúng bằng khối lượng của vỏ thép cộng với khối lượng khí nạp trong đó. "Van không hỏng, khí đi đằng nào ?". Chính trí tò mò khoa học của Plun-ket đã dẫn ông tới một phát minh được trả bằng một cổ phần đáng kể.

Ông cưa đôi bình thép và nhận thấy một lớp polime bám chặt phía trong thành bình, hơ nóng không cháy, trơ với mọi hoá chất mà ông thử. Đó chính là polime mà ngày nay chúng ta gọi là teflon. Khi đó không ai nghĩ tới giá trị thương mại của teflon. Chỉ đến khi cần tinh chế UF_6 (một chất khí ăn mòn mạnh) dùng tách đồng vị của uran làm bom nguyên tử, teflon mới tìm được ứng dụng. Sau đó nó được dùng phổ biến trong công nghiệp hoá chất, thiết bị máy móc,... và từ 1960 đến nay còn được dùng làm lớp che phủ chống bám dính cho xoong, chảo,...

Bài 45

THỰC HÀNH
Tính chất của hiđrocacbon không no

- Thực hành, củng cố kiến thức về điều chế và thử tính chất của hiđrocacbon không no.
- Tiếp tục rèn luyện kĩ năng thực hành thí nghiệm hoá hữu cơ.

I – NỘI DUNG THÍ NGHIỆM VÀ CÁCH TIẾN HÀNH

Thí nghiệm 1. Điều chế và thử tính chất của etilen

Cho 2 ml ancol etylic khan vào ống nghiệm khô có sẵn vài viên đá bọt, sau đó cho thêm từng giọt dung dịch H_2SO_4 đặc (4 ml), đồng thời lắc đều.

Đun nóng hỗn hợp phản ứng sao cho hỗn hợp không trào lên ống dẫn khí.

Đốt khí sinh ra ở đầu vuốt nhọn của ống dẫn khí.

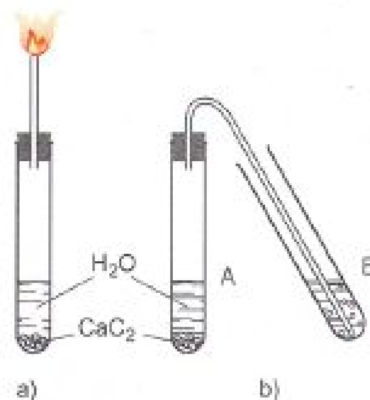
Dẫn khí lần lượt vào dung dịch brom, dung dịch $KMnO_4$. Quan sát sự thay đổi màu của các dung dịch và viết phương trình hoá học.

Thí nghiệm 2 : Điều chế và thử tính chất của axetilen

a) Cho một vài mẩu đất đèn bằng hạt ngô vào một ống nghiệm chứa sẵn 2 ml nước (A). Đậy nhanh nút có ống dẫn khí gấp khúc sục vào ống nghiệm B chứa 2 ml dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 (hình 6.12b). Quan sát.

b) Tương tự thí nghiệm (a) nhưng thay dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 bằng dung dịch $KMnO_4$.

c) Cho một vài mẩu đất đèn bằng hạt ngô vào một ống nghiệm (hình 6.12a) chứa sẵn 2 ml nước. Đậy nhanh nút có ống dẫn khí thẳng đứng đầu vuốt nhọn. Đốt khí sinh ra. Đưa một mẩu sứ trắng lại gần ngọn lửa. Nhận xét.



Hình 6.12. Thí nghiệm điều chế và thử tính chất của axetilen

Thí nghiệm 3 : Phản ứng của tecpen với nước brom

a) Cho vài giọt dầu thông vào ống nghiệm chứa 2 ml nước brom, lắc kĩ, để yên, quan sát và giải thích.

b) Nghiền nát quả cà chua chín đỏ, lọc lấy nước trong. Nhỏ từ từ từng giọt nước brom vào ống nghiệm chứa 2 ml nước cà chua. Quan sát sự đổi màu và giải thích.

II – VIẾT TƯỜNG TRÌNH

Chương 7

HIĐROCACBON THƠM. NGUỒN HIĐROCACBON THIÊN NHIÊN

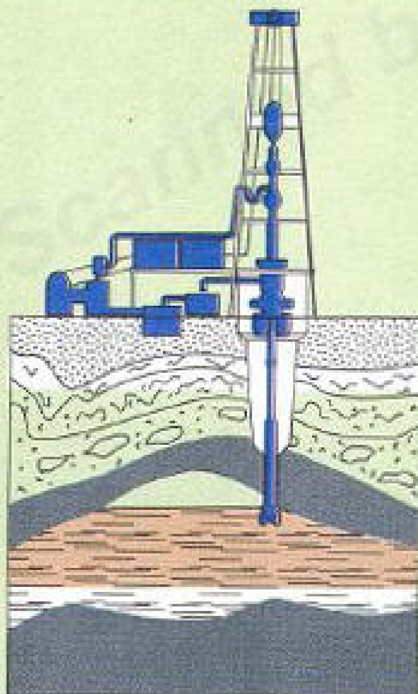
- Cấu trúc, đồng phân, danh pháp và ứng dụng của một số hiđrocacbon thơm.
- Tính chất của benzen, ankylbenzen, stiren và naphtalen.
- Phản ứng thế và quy tắc thế ở nhân benzen.
- Thành phần, tính chất và tầm quan trọng của dầu mỏ, khí thiên nhiên và than mỏ.
- Chưng cất dầu mỏ, chế biến dầu mỏ bằng phương pháp hoá học. Chưng khô than mỏ.

Những hiđrocacbon mà trong phân tử có chứa vòng benzen được gọi là HIĐROCACBON *THƠM* hoặc *AREN*.

Khi phân tử aren chỉ chứa một vòng benzen thì gọi là aren đơn vòng, khi chứa nhiều vòng benzen thì gọi là *aren đa vòng*.

Aren là nguồn nguyên liệu quan trọng của công nghiệp tổng hợp polime, dược phẩm, phẩm nhuộm,...

Các nguồn hiđrocacbon thiên nhiên quan trọng là *dầu mỏ*, *khí thiên nhiên*, *khí dầu mỏ* và *than mỏ*.



Giếng khai thác dầu mỏ và nhà máy chưng cất dầu mỏ

Bài 46

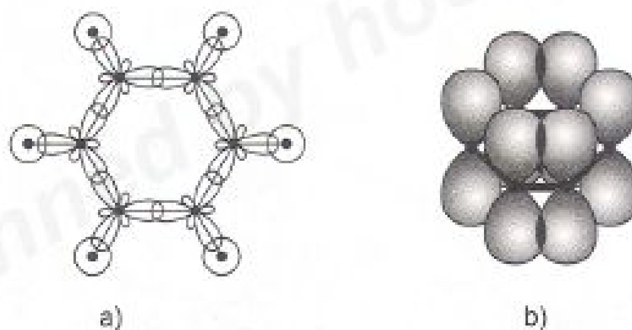
BENZEN VÀ ANKYLBENZEN

- Hiểu sự liên quan giữa cấu trúc phân tử và tính chất của benzen.
- Biết đồng đẳng, đồng phân, danh pháp và tính chất của ankylbenzen.
- Vận dụng quy tắc thế ở nhân benzen để tổng hợp các dẫn xuất của benzen.

I - CẤU TRÚC, ĐỒNG ĐẲNG, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

1. Cấu trúc của phân tử benzen

a) Sự hình thành liên kết trong phân tử benzen

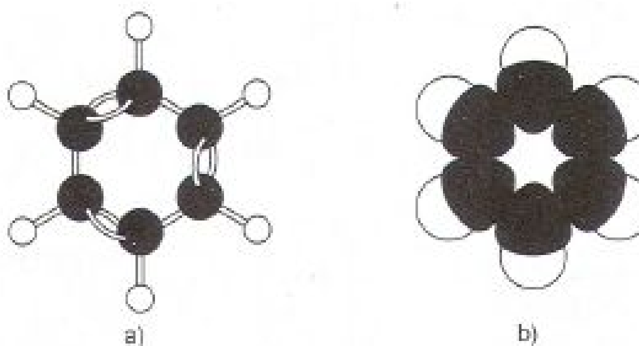


Hình 7.1. a) Sự hình thành các liên kết σ ở benzen ;
b) Sự hình thành liên kết π ở benzen

Sáu nguyên tử C trong phân tử benzen ở trạng thái lai hoá sp^2 (lai hoá tam giác). Mỗi nguyên tử C sử dụng 3 obitan lai hoá để tạo liên kết σ với 2 nguyên tử C bên cạnh nó và 1 nguyên tử H (hình 7.1a). Sáu obitan p còn lại của 6 nguyên tử C xen phủ bên với nhau tạo thành hệ liên hợp π chung cho cả vòng benzen (hình 7.1b). Nhờ vậy mà liên kết π ở benzen tương đối bền vững hơn so với liên kết π ở anken cũng như ở những hiđrocacbon không no khác.

b) Mô hình phân tử

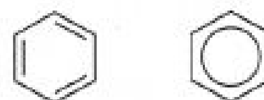
Sáu nguyên tử C trong phân tử benzen tạo thành một lục giác đều. Cả 6 nguyên tử C và 6 nguyên tử H cùng nằm trên một mặt phẳng (gọi là mặt phẳng phân tử). Các góc liên kết đều bằng 120°.



Hình 7.2 - *Benzen : a) Mô hình rỗng ; b) Mô hình đặc*

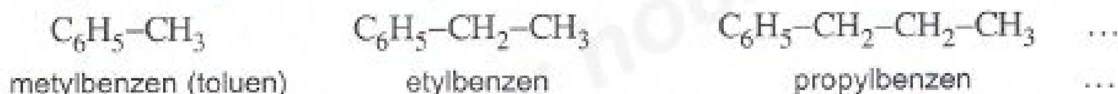
c) Biểu diễn cấu tạo của benzen

Hai kiểu công thức bên đều được dùng để biểu diễn cấu tạo của benzen. Chỉ khi cần thiết mới phải ghi rõ các nguyên tử H.



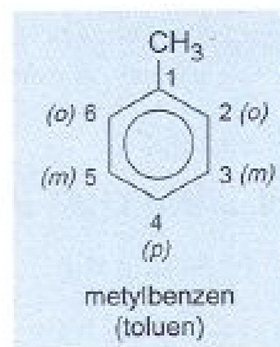
2. Đồng đẳng, đồng phân và danh pháp

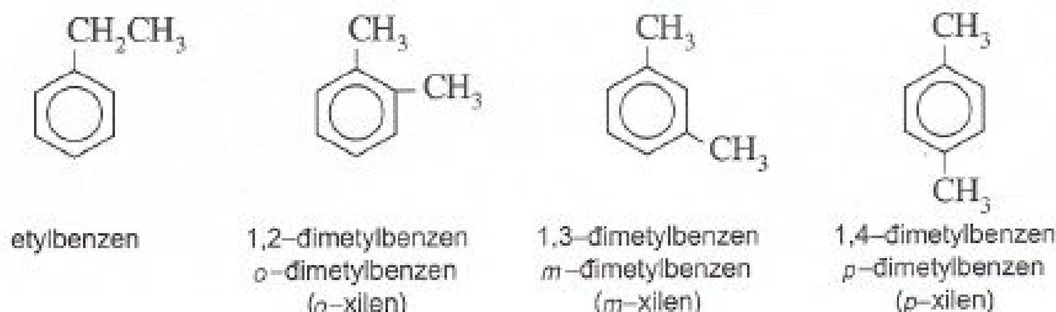
Khi thay các nguyên tử hiđro trong phân tử benzen (C_6H_6) bằng các nhóm ankyl, ta được các ankylbenzen. *Thí dụ :*



Các ankylbenzen hợp thành dãy đồng đẳng của benzen có công thức chung là C_nH_{2n-6} với $n \geq 6$.

Khi coi vòng benzen là mạch chính thì các nhóm ankyl đính với nó là mạch nhánh (còn gọi là nhóm thế). Ankylbenzen có đồng phân mạch cacbon. Để gọi tên chúng, phải chỉ rõ vị trí các nguyên tử C của vòng bằng các chữ số hoặc các chữ cái *o, m, p* (đọc là *ortho, meta, para*) như ở hình bên.





II - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và khối lượng riêng

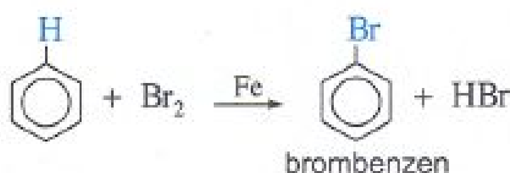
Bảng 7.1. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và khối lượng riêng của benzen và một số ankylbenzen

Aren	Công thức cấu tạo	Công thức phân tử	t_{nc}, °C	t_s, °C	D, g/cm³ (20°C)
Benzen	C_6H_6	C_6H_6	5,5	80	0,879
Toluen	$CH_3C_6H_5$	C_7H_8	– 95,0	111	0,867
Etylbenzen	$CH_3CH_2C_6H_5$	C_8H_{10}	– 95,0	136	0,867
o-Xilen	1,2-$(CH_3)_2C_6H_4$	C_8H_{10}	– 25,2	144	0,880
m-Xilen	1,3-$(CH_3)_2C_6H_4$	C_8H_{10}	– 47,9	139	0,864
p-Xilen	1,4-$(CH_3)_2C_6H_4$	C_8H_{10}	13,2	138	0,861
Propylbenzen	$CH_3CH_2CH_2C_6H_5$	C_9H_{12}	– 99,5	159	0,862
Isopropylbenzen (Cumen)	$(CH_3)_2CHC_6H_5$	C_9H_{12}	– 96,0	152	0,862

2. Màu sắc, tính tan và mùi

Benzen và ankylbenzen là những chất không màu, hầu như không tan trong nước nhưng tan trong nhiều dung môi hữu cơ, đồng thời chính chúng cũng là dung môi hoà tan nhiều chất khác. Chẳng hạn benzen hoà tan brom, iot, lưu huỳnh, cao su, chất béo,... Các aren đều là những chất có mùi. Chẳng hạn như benzen và toluen có mùi thơm nhẹ, nhưng có hại cho sức khoẻ, nhất là benzen.

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

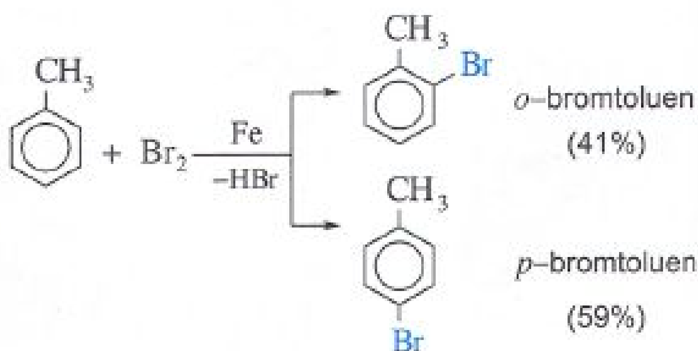


1. Phản ứng thế

a) Phản ứng halogen hoá

• Khi có bột sắt, benzen tác dụng với brom khan tạo thành brombenzen và khí hiđro bromua.

Toluen phản ứng nhanh hơn benzen và tạo ra hỗn hợp hai đồng phân ortho và para.

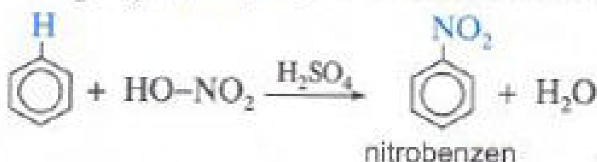


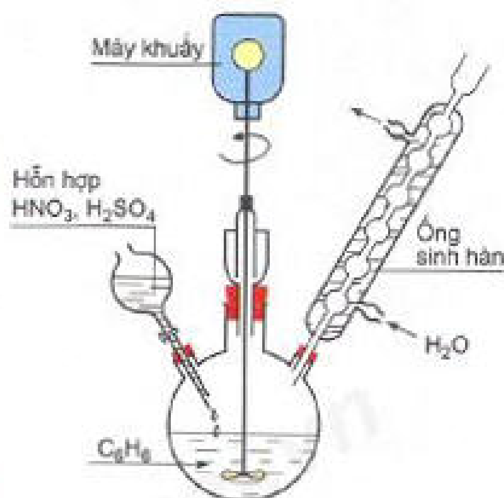
• Nếu không dùng Fe mà chiếu sáng (as) thì Br thế cho H ở nhánh.

Nhóm $C_6H_5CH_2$ gọi là nhóm benzyl, nhóm C_6H_5 gọi là nhóm phenyl.

b) **Phản ứng nitro hoá**

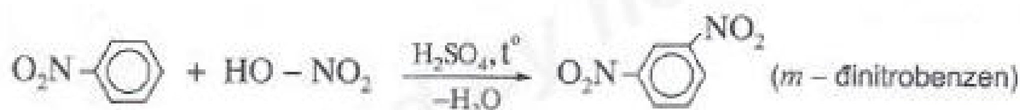
• Benzen tác dụng với hỗn hợp HNO_3 đặc và H_2SO_4 đậm đặc tạo thành nitrobenzen :



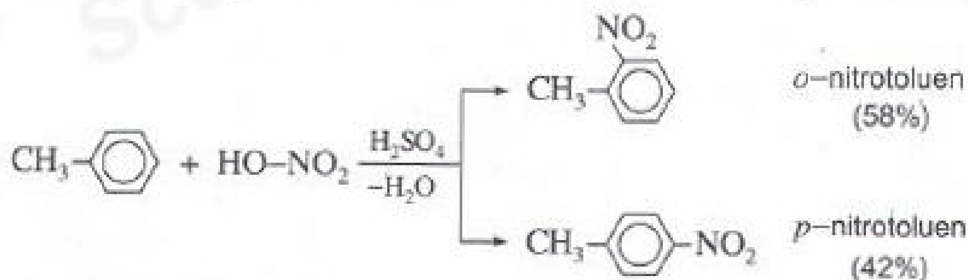


Hình 7.3. Dụng cụ điều chế nitrobenzen

• Nitrobenzen tác dụng với hỗn hợp axit HNO_3 bốc khói và H_2SO_4 đậm đặc đồng thời đun nóng thì tạo thành *m*–đinitrobenzen.



• Toluen tham gia phản ứng nitro hoá dễ dàng hơn benzen (chỉ cần HNO_3 đặc, không cần HNO_3 bốc khói) tạo thành sản phẩm thế vào vị trí ortho và para :

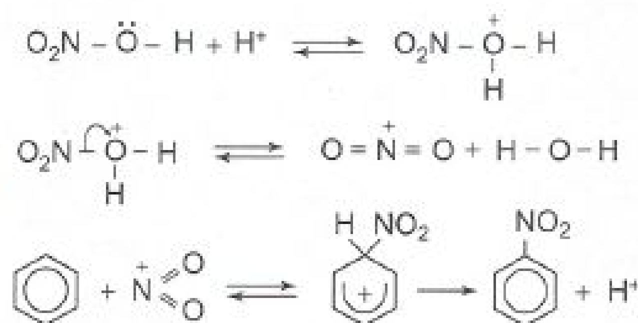


c) **Quy tắc thế ở vòng benzen**

Khi ở vòng benzen đã có sẵn nhóm ankyl (hay các nhóm –OH, $-NH_2$, $-OCH_3$, ...), phản ứng thế vào vòng sẽ dễ dàng hơn và ưu tiên xảy ra ở vị trí ortho và para. Ngược lại, nếu ở vòng benzen đã có sẵn nhóm $-NO_2$ (hoặc các nhóm –COOH, $-SO_3H$, ...) phản ứng thế vào vòng sẽ khó hơn và ưu tiên xảy ra ở vị trí meta.

d) Cơ chế phản ứng thế ở vòng benzen

Phân tử halogen hoặc phân tử axit nitric không trực tiếp tấn công. Các tiểu phân mang điện tích dương tạo thành do tác dụng của chúng với xúc tác mới là tác nhân tấn công trực tiếp vào vòng benzen. *Thí dụ :*



2. Phản ứng cộng

• Benzen và ankylbenzen không làm mất màu dung dịch brom (không cộng với brom) như các hiđrocacbon không no. Khi chiếu sáng, benzen cộng với clo thành $C_6H_6Cl_6$.

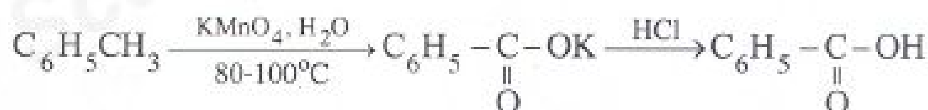
• Khi đun nóng, có xúc tác Ni hoặc Pt, benzen và ankylbenzen cộng với hiđro tạo thành xicloankan, *thí dụ :*

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\,t^o} C_6H_{12}$$

3. Phản ứng oxi hoá

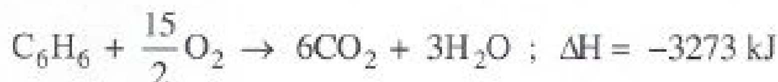
• Benzen không tác dụng với $KMnO_4$ (không làm mất màu dung dịch $KMnO_4$).

• Các ankylbenzen khi đun nóng với dung dịch $KMnO_4$ thì chỉ có nhóm ankyl bị oxi hoá. *Thí dụ :* Toluen bị $KMnO_4$ oxi hoá thành kali benzoat, sau đó tiếp tục cho tác dụng với axit clohiđric thì thu được axit benzoic.



$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[80\text{-}100^oC]{KMnO_4,\ H_2O} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OK \xrightarrow{HCl} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

• Các aren khi cháy trong không khí thường tạo ra nhiều muội than. Khi aren cháy hoàn toàn thì tạo ra CO_2, H_2O và toả nhiều nhiệt. *Thí dụ :*



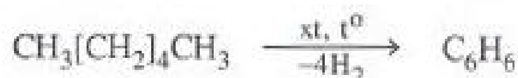
$$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O\ ;\ \Delta H = -3273\ kJ$$

Nhận xét : Benzen tương đối dễ tham gia phản ứng thế, khó tham gia phản ứng cộng và bền vững với các chất oxi hoá. Đó cũng là tính chất hoá học đặc trưng chung của các hiđrocacbon thơm nên được gọi là **tính thơm**.

IV - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

Benzen, toluen, xilen,... thường tách được bằng cách chưng cất dầu mỏ và nhựa than đá. Chúng còn được điều chế từ ankan, hoặc xicloankan :



$$CH_3[CH_2]_4CH_3 \xrightarrow[-4H_2]{xt,\ t^o} C_6H_6$$

$$CH_3[CH_2]_5CH_3 \xrightarrow[-4H_2]{xt,\ t^o} C_6H_5CH_3$$

Etylbenzen được điều chế từ benzen và etilen :

$$C_6H_6 + CH_2 = CH_2 \xrightarrow{xt,\ t^o} C_6H_5CH_2CH_3$$

2. Ứng dụng

Benzen là một trong những nguyên liệu quan trọng nhất của công nghiệp hoá hữu cơ. Nó được dùng nhiều nhất để tổng hợp các monome trong sản xuất polime làm chất dẻo, cao su, tơ sợi (chẳng hạn polistiren, cao su buna – stiren, tơ capron). Từ benzen người ta điều chế ra nitrobenzen, anilin, phenol dùng để tổng hợp phẩm nhuộm, dược phẩm, thuốc trừ dịch hại,...

Toluen được dùng để sản xuất thuốc nổ TNT (trinitrotoluen).

Benzen, toluen và các xilen còn được dùng nhiều làm dung môi.

BÀI TẬP

1. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào các dấu [ ] ở mỗi câu sau :

   a) Benzen là một hiđrocacbon không no. [ ]

   b) Benzen là một hiđrocacbon thơm. [ ]

   c) Ở benzen, 3 liên kết đôi ngắn hơn 3 liên kết đơn. [ ]

   d) Ở benzen, 6 liên kết cacbon – cacbon đều như nhau. [ ]

   e) Ở benzen, 6 C tạo thành một lục giác đều. [ ]

   g) Ở xiclohexan, 6 C tạo thành một lục giác đều. [ ]

2. Hãy cho biết vì sao người ta biểu diễn công thức cấu tạo của benzen bằng một hình lục giác đều với một vòng tròn ở trong.

3. Những hợp chất nào dưới đây có thể và không thể chứa vòng benzen, vì sao ?

   a) $C_8H_6Cl_2$, b) $C_{10}H_{16}$, c) $C_9H_{14}BrCl$, d) $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$

4. a) Hãy viết công thức phân tử các đồng đẳng của benzen chứa 8 và 9 nguyên tử C.

b) Viết công thức cấu tạo và gọi tên các đồng phân ứng với các công thức tìm được ở câu a).

5. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất sau :

a) Etylbenzen b) 4-Cloetylbenzen c) 1,3,5-Trimetylbenzen

d) *o*-Clotoluen e) *m*-Clotoluen g) *p*-Clotoluen

6. Hãy nêu và giải thích hiện tượng xảy ra trong các thí nghiệm sau :

a) Cho benzen vào ống nghiệm chứa nước brom, lắc kĩ rồi để yên.

b) Cho brom lỏng vào ống nghiệm chứa benzen, lắc rồi để yên.

c) Cho thêm bột sắt vào ống nghiệm ở thí nghiệm câu b) rồi đun nhẹ.

7. Dùng công thức cấu tạo viết phương trình hoá học và gọi tên sản phẩm ở các phản ứng sau :

a) Toluen + Cl_2, có bột sắt.

b) Toluen + Cl_2, có chiếu sáng.

c) Etylbenzen + HNO_3, có mặt axit sunfuric đặc.

d) Etylbenzen + H_2, có xúc tác Ni, đun nóng.

8. Hãy phân biệt 3 lọ hoá chất không nhãn chứa benzen, xiclohexan và xiclohexen.

9. Hiđrocacbon C_8H_{10} không làm mất màu nước brom, khi bị hiđro hoá thì chuyển thành 1,4–đimetylxiclohexan. Hãy xác định công thức cấu tạo và gọi tên hiđrocacbon đó theo 3 cách khác nhau.

10. Một học sinh lấy 100,0 ml benzen (D = 0,879 g/ml, 20°C), brom lỏng (D = 3,1 g/ml ở 20°C) và bột sắt để điều chế brombenzen.

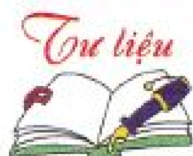
a) Hãy vẽ dụng cụ để thực hiện thí nghiệm đó (xem hình 7.3 và hình 8.1).

b) Tính thể tích brom cần dùng.

c) Để hấp thụ khí sinh ra cần dùng dung dịch chứa tối thiểu bao nhiêu gam NaOH.

d) Hãy đề nghị phương pháp tách lấy brombenzen từ hỗn hợp sau phản ứng, biết rằng nó là chất lỏng, sôi ở 156°C, D = 1,495 g/ml ở 20°C, tan trong benzen, không tan trong nước, không phản ứng với dung dịch kiềm.

e) Sau khi tinh chế, thu được 80,0 ml brombenzen (ở 20°C). Hãy tính hiệu suất phản ứng brom hoá benzen.



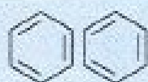
CÔNG THỨC CẤU TẠO CỦA BENZEN

Benzen được phát hiện vào năm 1825 bởi Fa-ra-đây (Faraday, người Anh) khi ngưng tụ khí thắp sáng và được điều chế từ canxi benzoat vào năm 1831, bởi Mit-sơ-lích (Mitscherrlich, người Đức). Sau khi phân tích nguyên tố và xác định khối lượng mol phân tử, người ta thiết lập được công thức phân tử của benzen là C_6H_6. Tuy nhiên, chưa ai đưa ra được công thức cấu tạo của nó.

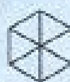
Mãi tới năm 1865, A. Kê-ku-lê (August Kekulé, người Đức) mới đề nghị rằng benzen có cấu tạo vòng gồm 3 liên kết đôi xen kẽ ba liên kết đơn như công thức mà chúng ta vẫn dùng hiện nay. Về cuối đời mình, Kê-ku-lê đã kể lại rằng, ý tưởng về công thức cấu tạo đó đã đến với ông trong một giấc mơ.

Công thức cấu tạo của benzen đã gây ra một cuộc tranh luận sôi nổi giữa các nhà hoá học thời đó, vì người ta đã không thể giải thích được vì sao một phân tử có tới 3 liên kết đôi mà lại không có phản ứng cộng với brom như xiclohexen, xiclohexađien, xiclocta-1,3,5,7-tetraen,...

Kê-ku-lê cho rằng 3 liên kết đôi và 3 liên kết đơn ở benzen luôn "đổi chỗ" cho nhau (xem hình dưới). Còn Cờ-lau (Clauss, 1867) và La-đen-bua (Ladenburg, 1869) thì đề nghị cho benzen những công thức cấu tạo không chứa liên kết đôi :



Kê-ku-lê (1865)



Cờ-lau (1867)

La-đen-bua (1869)

"Benzen kiểu Cờ-lau" thật khó hiểu vì các liên kết đơn cắt nhau tại tâm. Còn "benzen kiểu La-đen-bua" thì sau hơn một thế kỉ, vào năm 1973 đã được điều chế bởi Tô-mát J. Két và cộng sự. Nó là một chất lỏng dễ nổ có tính chất khác hẳn với benzen, đó chính là prisman đã được nhắc tới ở tư liệu bài xicloankan.

STIREN VÀ NAPHTALEN

- Biết cấu tạo, tính chất, ứng dụng của stiren và naphtalen.
- Hiểu cách xác định công thức cấu tạo hợp chất hữu cơ bằng phương pháp hoá học.

I - STIREN

1. Tính chất vật lí và cấu tạo

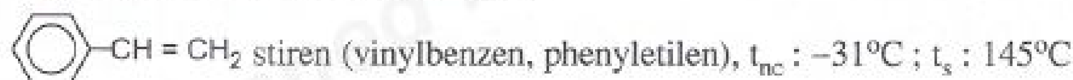
Stiren là một *chất lỏng không màu, nhẹ hơn nước và không tan trong nước*.

Từ kết quả phân tích nguyên tố và xác định khối lượng mol phân tử, người ta đã thiết lập được công thức phân tử của stiren là C_8H_8.

Khi đun nóng stiren với dung dịch kali pemanganat rồi axit hoá thì thu được axit benzoic (C_6H_5–COOH). Điều đó cho thấy stiren có vòng benzen với 1 nhóm thế : C_6H_5–R với R là C_2H_3.

Stiren làm mất màu nước brom và tạo thành hợp chất có công thức $C_8H_8Br_2$. Điều đó chứng tỏ nhóm C_2H_3 có chứa liên kết đôi, đó là nhóm vinyl : $CH_2 = CH–$

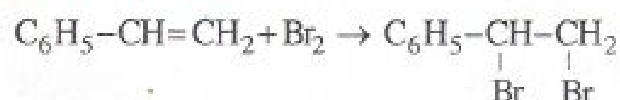
Vậy công thức cấu tạo của stiren là :



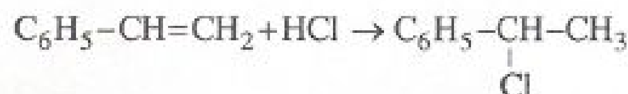
–CH = CH_2 stiren (vinylbenzen, phenyletilen), t_{nc} : –31°C ; t_s : 145°C

2. Tính chất hoá học

a) Phản ứng cộng



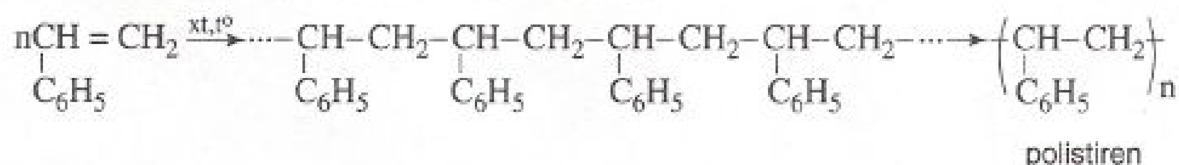
$$C_6H_5–CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5–CH(Br)–CH_2(Br)$$



$$C_6H_5–CH=CH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5–CH(Cl)–CH_3$$

Halogen (Cl_2, Br_2), hiđro halogenua (HCl, HBr) cộng vào nhóm vinyl ở stiren tương tự như cộng vào anken.

b) Phản ứng trùng hợp và đồng trùng hợp



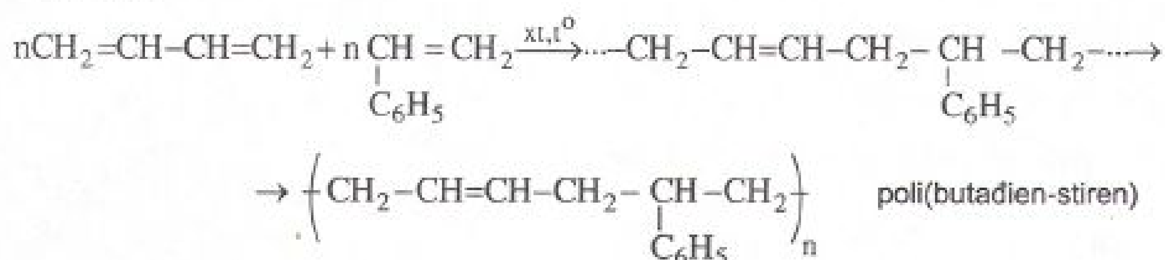
$$nCH(C_6H_5) = CH_2 \xrightarrow{xt,t^o} \cdots–CH(C_6H_5)–CH_2–CH(C_6H_5)–CH_2–CH(C_6H_5)–CH_2–CH(C_6H_5)–CH_2–\cdots \rightarrow (–CH(C_6H_5)–CH_2–)_n$$

polistiren

7-HH11-NC-B

Phản ứng trùng hợp đồng thời 2 hay nhiều loại monome gọi là phản ứng đồng trùng hợp.

Thí dụ :



c) Phản ứng oxi hoá

Giống như etilen, stiren làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ và bị oxi hoá ở nhóm vinyl, còn vòng benzen vẫn giữ nguyên.

3. Ứng dụng

Ứng dụng quan trọng nhất của stiren là để sản xuất polime. Polistiren là một chất nhiệt dẻo, trong suốt, dùng chế tạo các dụng cụ văn phòng, đồ dùng gia đình (thước kẻ, vỏ bút bi, eke, cốc, hộp mứt kẹo,...).

Poli(butađien–stiren), sản phẩm đồng trùng hợp stiren với butađien, dùng để sản xuất cao su buna–S, có độ bền cơ học cao hơn cao su buna.

II - NAPHTALEN

1. Tính chất vật lí và cấu tạo

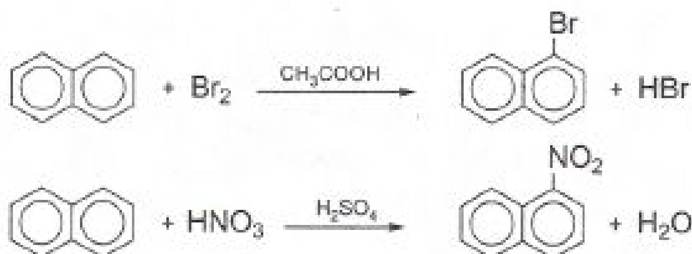
Naphtalen là *chất rắn màu trắng*, t_{nc} : 80°C, t_s : 218°C, thăng hoa ngay ở nhiệt độ thường, có *mùi đặc trưng* (mùi băng phiến), khối lượng riêng 1,025 g/cm^3 (25°C) ; *Không tan trong nước, tan trong dung môi hữu cơ.* Công thức phân tử $C_{10}H_8$, cấu tạo bởi hai nhân benzen có chung một cạnh.

2. Tính chất hoá học

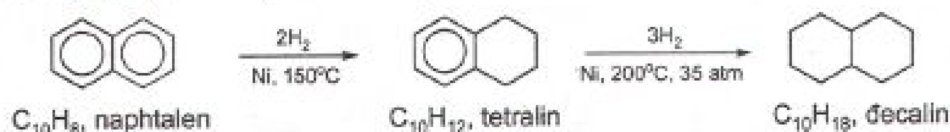
Naphtalen có thể được coi như gồm hai vòng benzen giáp nhau nên có tính thơm tương tự như benzen.

a) Phản ứng thế

Naphtalen tham gia các phản ứng thế dễ hơn so với benzen. Sản phẩm thế vào vị trí số 1 (vị trí α) là sản phẩm chính.

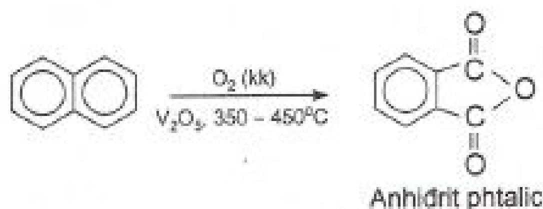


b) Phản ứng cộng hiđro (hiđro hoá)



c) Phản ứng oxi hoá

Naphtalen không bị oxi hoá bởi dung dịch $KMnO_4$. Khi có xúc tác V_2O_5 ở nhiệt độ cao nó bị oxi hoá bởi oxi không khí tạo thành anhiđrit phtalic.



3. Ứng dụng

Naphtalen dùng để sản xuất anhiđrit phtalic, naphtol, naphtylamin,... dùng trong công nghiệp chất dẻo, dược phẩm, phẩm nhuộm. Tetralin và đecalin được dùng làm dung môi. Naphtalen còn dùng làm chất chống gián (băng phiến).

BÀI TẬP

1. Ba học sinh viết công thức cấu tạo của naphtalen theo ba cách dưới đây và đều cho là mình đúng, bạn sai. Ý kiến của em như thế nào ?

(A) (B) (C)

2. Hãy viết công thức cấu tạo của các chất sau :

   a) *o*–clostiren, *m*–nitrostiren, *p*–flostiren.

   b) α–clonaphtalen, β–metylnaphtalen, 2–nitronaphtalen, 1–flonaphtalen.

3. Khi cho stiren tác dụng với brom có mặt bột Fe người ta thu được hỗn hợp 3 chất có công thức phân tử $C_8H_7Br_3$. Hãy viết công thức cấu tạo của chúng và cho biết đã xảy ra các phản ứng nào ?

4. Axit phtalic $C_8H_6O_4$ dùng nhiều trong sản xuất chất dẻo và dược phẩm được điều chế như sau : oxi hoá naphtalen bằng O_2 với xúc tác V_2O_5 ở 450°C rồi cho sản phẩm tác dụng với nước. Hãy dùng công thức cấu tạo viết sơ đồ phản ứng.

5. Chỉ dùng một thuốc thử, hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau, viết sơ đồ phản ứng xảy ra :

   a) Benzen, etylbenzen và stiren ; b) Stiren, phenylaxetilen.

6. Trong công nghiệp, để điều chế stiren người ta làm như sau : cho etilen phản ứng với benzen có xúc tác axit thu được etylbenzen rồi cho etylbenzen qua xúc tác ZnO nung nóng.

   a) Hãy viết phương trình hoá học của phản ứng xảy ra.

   b) Hãy tính xem từ 1,0 tấn benzen cần tối thiểu bao nhiêu m^3 (đktc) etilen và tạo thành bao nhiêu kg stiren, biết rằng hiệu suất mỗi giai đoạn phản ứng đều đạt 80%.

NGUỒN HIĐROCACBON THIÊN NHIÊN

- Biết thành phần, tính chất và tầm quan trọng của dầu mỏ, khí thiên nhiên và than mỏ.
- Biết quá trình chưng cất dầu mỏ, chế hoá dầu mỏ và chưng khô than mỏ.
- Hiểu tầm quan trọng của lọc – hoá dầu đối với nền kinh tế.

A. DẦU MỎ

I - TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN, TÍNH CHẤT VẬT LÍ VÀ THÀNH PHẦN CỦA DẦU MỎ

1. Trạng thái thiên nhiên và tính chất vật lí

Dầu mỏ là một hỗn hợp lỏng, sánh, màu nâu đen, có mùi đặc trưng, nhẹ hơn nước và không tan trong nước. Dầu mỏ được khai thác từ các mỏ dầu dưới lòng đất (trong lục địa cũng như ngoài thềm lục địa).

2. Thành phần hoá học

Dầu mỏ là một hỗn hợp phức tạp gồm hàng trăm hiđrocacbon thuộc các loại ankan, xicloankan, aren (hiđrocacbon thơm). Ngoài hiđrocacbon ra, trong dầu mỏ còn có một lượng nhỏ các chất hữu cơ chứa oxi, nitơ, lưu huỳnh và vết các chất vô cơ.

Dầu ở các mỏ khác nhau thường có thành phần các loại hiđrocacbon và các tạp chất rất khác nhau nhưng về thành phần nguyên tố thì thường như sau : 83 – 87% C, 11 – 14% H, 0,01 – 7% S, 0,01 – 7% O, 0,01 – 2% N, các kim loại nặng vào khoảng phần triệu đến phần vạn.

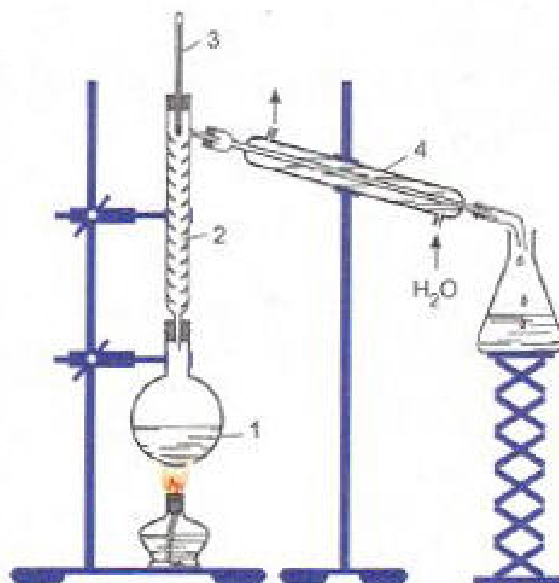
Dầu mỏ của ta khai thác ở thềm lục địa phía Nam ở thể sánh đặc, chứa nhiều ankan cao (parafin) và có ít hợp chất chứa lưu huỳnh (lưu huỳnh có trong nhiên liệu sẽ gây hại cho động cơ).

II - CHƯNG CẤT DẦU MỎ

1. Chưng cất dưới áp suất thường

a) Chưng cất phân đoạn trong phòng thí nghiệm

Để phân tách các chất có nhiệt độ sôi khác nhau không nhiều, người ta dùng phương pháp chưng cất phân đoạn (hình 7.4). Ở cột cất phân đoạn, hỗn hợp hơi càng lên cao càng giàu hợp phần có nhiệt độ sôi thấp, vì hợp phần có nhiệt độ sôi cao đã bị ngưng đọng dần từ dưới lên.



Hình 7.4. Chưng cất phân đoạn
1 - Hỗn hợp cần phân tách ; 2 - Cột cất phân đoạn ; 3 - Nhiệt kế ; 4 - Ống sinh hàn

b) Chưng cất phân đoạn dầu mỏ

Dầu khai thác từ mỏ lên gọi là dầu thô. Dầu thô sau khi sơ chế loại bỏ nước, muối, được chưng cất ở áp suất thường trong các tháp chưng cất phân đoạn liên tục cao vài chục mét (hình 7.5). Nhờ vậy, người ta tách được những phân đoạn dầu có nhiệt độ sôi khác nhau (bảng 7.2 và hình 7.6). Các phân đoạn đó được đưa đi sử dụng hoặc được chế biến tiếp.

Bảng 7.2. Các phân đoạn chưng cất dầu mỏ ở áp suất thường

Nhiệt độ sôi	Số nguyên tử C trong phân tử	*Hướng xử lí tiếp theo*
< 180°C	1 – 10 **Phân đoạn khí và xăng**	Chưng cất áp suất cao, tách phân đoạn C_1–C_2, C_3–C_4 khỏi phân đoạn lỏng (C_5–C_{10})
170 – 270°C	10 – 16 **Phân đoạn dầu hoả**	Tách tạp chất chứa S, dùng làm nhiên liệu phản lực, nhiên liệu thắp sáng, đun nấu,...
250 – 350°C	16 – 21 **Phân đoạn dầu điêzen**	Tách tạp chất chứa S, dùng làm nhiên liệu cho động cơ điêzen
350 – 400°C	21 – 30 **Phân đoạn dầu nhờn**	Sản xuất dầu nhờn, làm nguyên liệu cho crăckinh
400°C	> 30 **Cặn mazut**	Chưng cất áp suất thấp lấy nguyên liệu cho crăckinh, dầu nhờn, parafin, nhựa rải đường

2. Chưng cất dưới áp suất cao

Phân đoạn sôi ở nhiệt độ <180°C (hình 7.6) được chưng cất tiếp ở áp suất cao. Nhờ chưng cất ở áp suất cao, người ta tách được phân đoạn C_1–C_2, C_3–C_4 dùng làm nhiên liệu khí hoặc khí hoá lỏng hoặc dẫn sang nhà máy sản xuất hoá chất. Phân đoạn lỏng (C_5–C_6) gọi là ete dầu hoả được dùng làm dung môi hoặc nguyên liệu cho nhà máy hoá chất. Phân đoạn (C_6–C_{10}) là xăng, nhưng thường có chất lượng thấp nên phải qua chế hoá bằng phương pháp rifominh.

Hình 7.5. Ảnh một nhà máy tinh cất dầu mỏ

3. Chưng cất dưới áp suất thấp

Phần còn lại sau khi chưng cất ở áp suất thường (có thể chiếm tới 40 % dầu thô) là một hỗn hợp nhớt đặc, màu đen, gọi là cặn mazut. Khi chưng cất cặn mazut dưới áp suất thấp, ngoài phân đoạn linh động hơn dùng cho crăckinh người ta thu được dầu nhờn (để bôi trơn máy), vazơlin và parafin (dùng trong y dược, dùng làm nến,...). Cặn đen còn lại gọi là atphan dùng để rải đường.

Tất cả quá trình chưng cất dầu mỏ để tách lấy các sản phẩm như trình bày ở trên được gọi là tinh cất, hoặc thông thường còn gọi là "lọc dầu".

III - CHẾ BIẾN DẦU MỎ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

Chế biến dầu mỏ bằng phương pháp hoá học (nói gọn là chế hoá dầu mỏ) là biến đổi cấu tạo hoá học các hiđrocacbon của dầu mỏ. Chế hoá dầu mỏ nhằm hai mục đích sau.

– Đáp ứng nhu cầu về số lượng, chất lượng xăng làm nhiên liệu. Chất lượng của xăng được đo bằng chỉ số octan(*). Chỉ số octan càng cao thì xăng càng tốt. Thực nghiệm cho thấy chỉ số octan của hiđrocacbon giảm theo trật tự sau :

Aren > Anken có nhánh > Ankan có nhánh > Xicloankan có nhánh > > Anken không nhánh > Xicloankan không nhánh > Ankan không nhánh.

(*) Chỉ số octan được quy ước như sau : 2,2,4-trimetylpentan (thường gọi là isooctan) có khả năng chống kích nổ rất tốt, được coi là có chỉ số octan bằng 100 ; heptan có khả năng chống kích nổ kém nhất được coi là có chỉ số octan bằng 0. Một mẫu xăng nếu có khả năng chống kích nổ tương đương với a% isooctan và (100 – a)% heptan (về thể tích) thì được coi là có chỉ số octan bằng a. Thí dụ xăng tương đương với hỗn hợp 1:1 (về thể tích) isooctan : heptan được coi là có chỉ số octan bằng 50. Xăng cho môtô, tắc xi,... cần có chỉ số octan khoảng 85-95.

– Đáp ứng nhu cầu về nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất : Công nghiệp hoá chất cần nhiều anken, aren để tổng hợp ra polime và các hoá phẩm khác mà trong thành phần của dầu mỏ không có anken, thường có rất ít aren nhẹ.

Hai phương pháp chủ yếu chế hoá dầu mỏ là rifominh và crăckinh

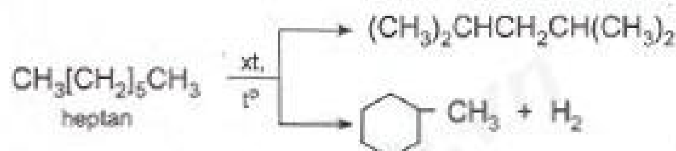
1. Rifominh

Xăng thu được từ chưng cất dầu mỏ chứa chủ yếu là những ankan không nhánh vì vậy có chỉ số octan thấp. Để tăng chỉ số octan, người ta dùng phương pháp rifominh.

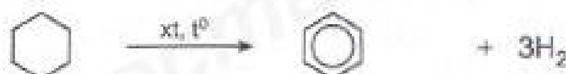
Rifominh là quá trình dùng xúc tác và nhiệt biến đổi cấu trúc của hiđrocacbon từ không phân nhánh thành phân nhánh, từ không thơm thành thơm.

Trong quá trình rifominh xảy ra 3 loại phản ứng chủ yếu sau :

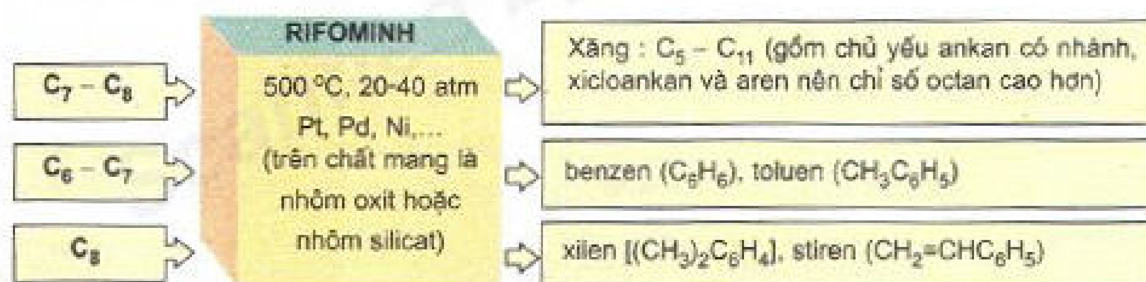
• *Chuyển ankan mạch thẳng thành ankan mạch nhánh và xicloankan :*



• *Tách hiđro chuyển xicloankan thành aren :*



• *Tách hiđro chuyển ankan thành aren :*



2. Crăckinh

Crăckinh là quá trình bẻ gãy phân tử hiđrocacbon mạch dài thành các phân tử hiđrocacbon mạch ngắn hơn nhờ tác dụng của nhiệt (crăckinh nhiệt) hoặc của xúc tác và nhiệt (crăckinh xúc tác). *Thí dụ :*

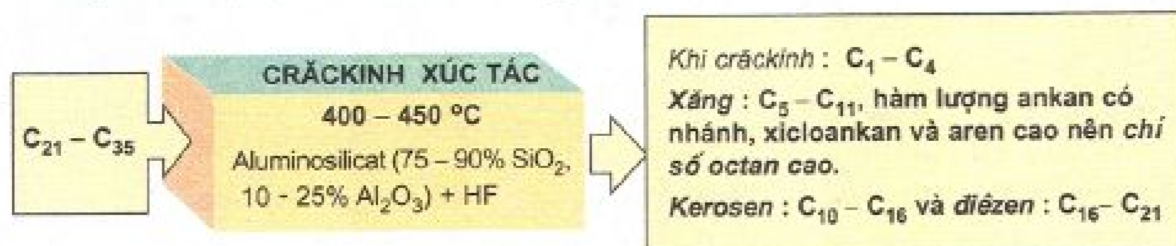
$$C_{16}H_{34} \rightarrow C_{16-m}H_{34-2m} + C_mH_{2m} \quad (m = 2 - 16)$$

a) Crăckinh nhiệt

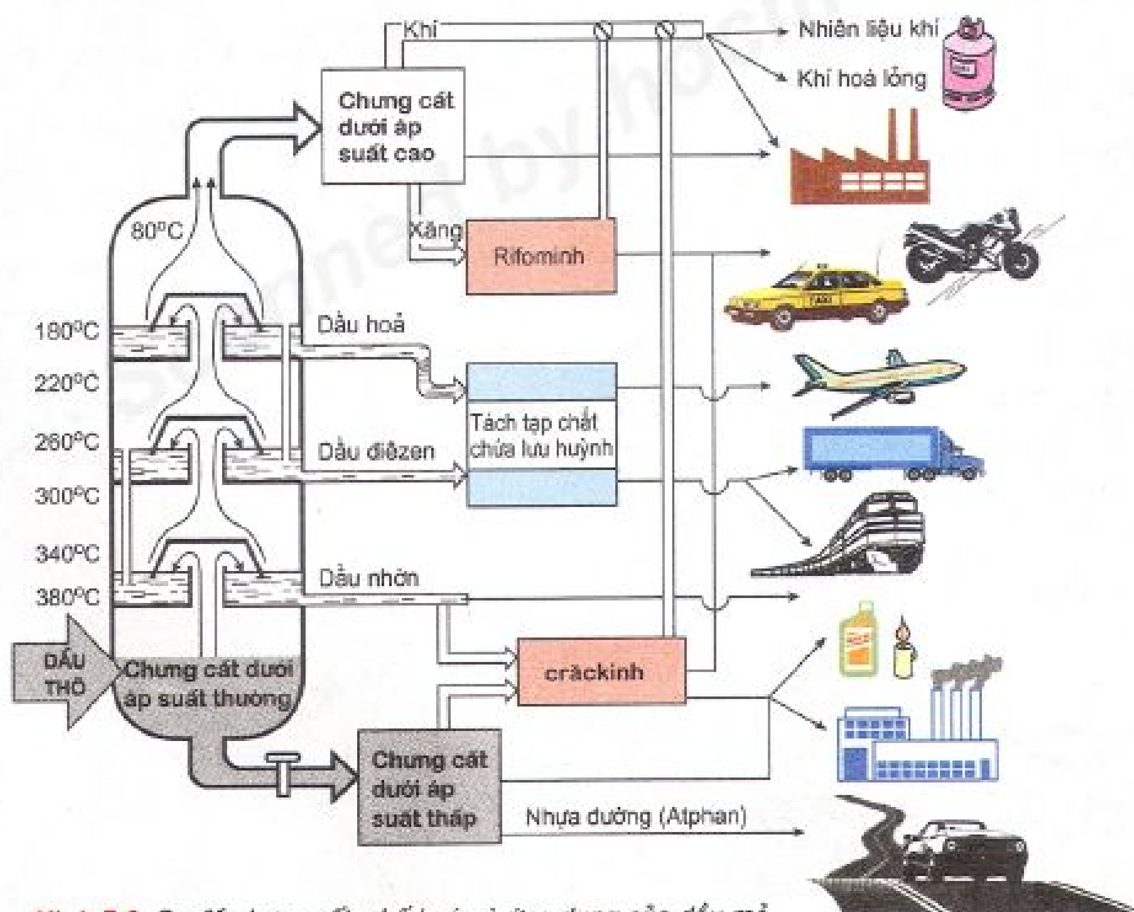
Crăckinh nhiệt thực hiện ở nhiệt độ trên 700 – 900°C chủ yếu nhằm tạo ra eten, propen, buten và penten dùng làm monome để sản xuất polime.

b) Crăckinh xúc tác

Crăckinh xúc tác chủ yếu nhằm chuyển hiđrocacbon mạch dài của các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thành xăng nhiên liệu.



Kết luận : Chế biến dầu mỏ bao gồm chưng cất dầu mỏ và chế biến bằng phương pháp hoá học. Sơ đồ chế biến dầu mỏ thành các sản phẩm được mô tả ở hình 7.6.



Hình 7.6. Sơ đồ chưng cất, chế hoá và ứng dụng của dầu mỏ

B. KHÍ MỎ DẦU VÀ KHÍ THIÊN NHIÊN

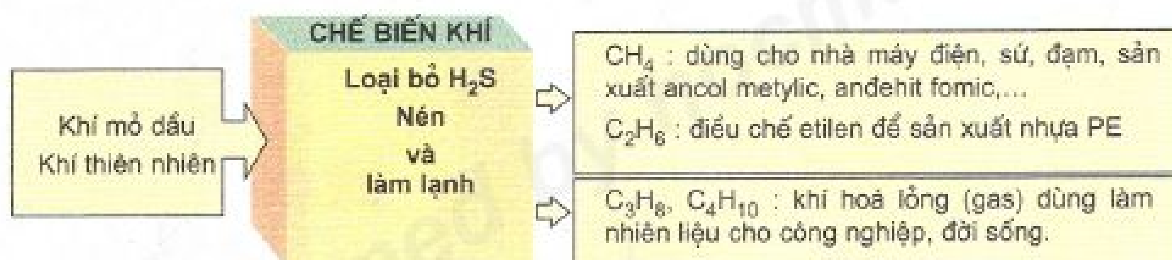
I - THÀNH PHẦN KHÍ MỎ DẦU VÀ KHÍ THIÊN NHIÊN

• *Khí mỏ dầu còn gọi là khí đồng hành. Khí mỏ dầu có trong các mỏ dầu. Khí thiên nhiên là khí chứa trong các mỏ khí riêng biệt.*

• *Thành phần của khí mỏ dầu và khí thiên nhiên ở các mỏ khác nhau dao động như các số liệu ở bảng bên.*

Các hợp phần	Khoảng % thể tích	
	Khí mỏ dầu	Khí thiên nhiên
Metan	50 – 70	70 – 95
Etan	~20	2 – 8
Propan	~11	~ 2
Butan	~4	~ 1
Pentan (khí)	~2	~ 1
N_2, H_2, H_2S, He, CO_2,...	~ 12	4 – 20

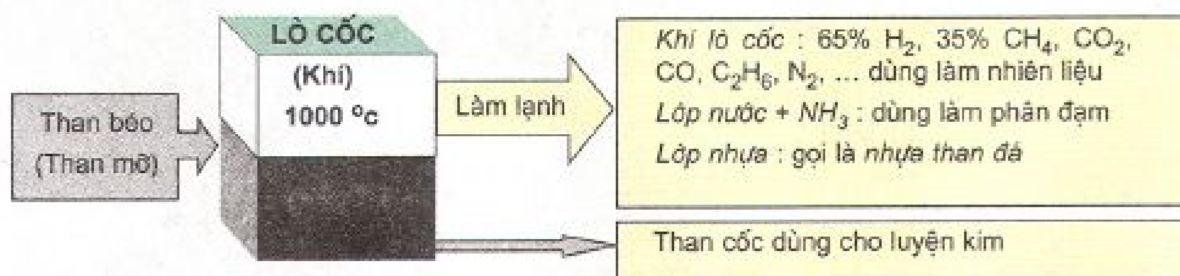
II - CHẾ BIẾN, ỨNG DỤNG CỦA KHÍ MỎ DẦU VÀ KHÍ THIÊN NHIÊN



C. THAN MỎ

Trong các loại than mỏ (than gầy, than béo, than bùn,...) hiện nay chỉ có than béo (than mỡ) được dùng để chế than cốc và cung cấp một lượng nhỏ hiđrocacbon.

I - CHƯNG KHÔ THAN BÉO



II – CHƯNG CẤT NHỰA THAN ĐÁ

Nhựa than đá đem chưng cất sẽ thu được các hiđrocacbon thơm, dị vòng thơm và các dẫn xuất của chúng. Thí dụ, ở các khoảng nhiệt độ tăng dần sẽ thu được các phân đoạn sau :

Phân đoạn sôi ở 80 – 170°C, gọi là dầu nhẹ, chứa benzen, toluen, xilen,...

Phân đoạn sôi ở 170 – 230°C, gọi là dầu trung, chứa naphtalen, phenol, piriđin,...

Phân đoạn sôi ở 230 – 270°C, gọi là dầu nặng, chứa crezol, xilenol, quinolin,...

Cặn còn lại là hắc ín dùng để rải đường.

BÀI TẬP

1. Hãy nêu tính chất vật lí, thành phần và tầm quan trọng của dầu mỏ.

2. Chọn câu đúng trong các câu sau :

A. Nhà máy "lọc dầu" là nhà máy chỉ lọc bỏ các tạp chất có trong dầu mỏ.

B. Nhà máy "lọc dầu" là nhà máy chỉ sản xuất xăng dầu.

C. Nhà máy "lọc dầu" là nhà máy chế biến dầu mỏ thành các sản phẩm khác nhau.

D. Sản phẩm của nhà máy "lọc dầu" đều là các chất lỏng.

3. Hãy trình bày sơ lược về chưng cất dầu mỏ dưới áp suất thường (tên phân đoạn, số nguyên tử cacbon trong phân đoạn, ứng dụng của phân đoạn).

4. Vì sao đối với phân đoạn sôi < 180°C cần phải chưng cất tiếp dưới áp suất cao, còn với phân đoạn sôi > 350°C cần phải chưng cất tiếp dưới áp suất thấp ?

5. Rifominh là gì ? Mục đích của rifominh ? Cho thí dụ minh hoạ.

6. Hãy điền vào bảng so sánh crăckinh nhiệt và crăckinh xúc tác sau :

	Crăckinh nhiệt	Crăckinh xúc tác
Mục đích chủ yếu		
Điều kiện tiến hành		
Sản phẩm chủ yếu (tên, đặc điểm cấu tạo, ứng dụng)		
Sản phẩm khác (tên, đặc điểm cấu tạo, ứng dụng)		

7. Dầu mỏ khai thác ở thềm lục địa phía Nam có đặc điểm là nhiều ankan mạch dài và hàm lượng S rất thấp. Các nhận định sau đúng hay sai :

a) Dễ vận chuyển theo đường ống.

b) Chưng cất phân đoạn sẽ thu được xăng chất lượng cao.

c) Crăckinh nhiệt sẽ thu được xăng với chất lượng cao.

d) Làm nguyên liệu cho crăckinh, rifominh tốt vì chứa ít S.

8. Hãy chọn nguyên liệu (phân đoạn nào, t_s) và phương pháp (chưng cất, crăckinh nhiệt, crăckinh xúc tác) thích hợp cho các mục đích ghi trong bảng sau :

Mục đích	Nguyên liệu	Phương pháp
Xăng cho môtô, tăc xi		
Nhiên liệu cho máy bay phản lực		
Nhiên liệu cho động cơ điêzen		
Etilen, propilen		
Hỗn hợp benzen, toluen, xilen		

9. a) Hãy nêu thành phần và ứng dụng của khí dầu mỏ, khí thiên nhiên, khí crăckinh và khí lò cốc.

b) Nhựa than đá là gì, có công dụng như thế nào ?

10. Một loại xăng có thành phần về khối lượng như sau : hexan 43,0%, heptan 49,5%, pentan 1,80%, còn lại là octan. Hãy tính xem cần phải hỗn hợp 1,0 g xăng đó tối thiểu với bao nhiêu lít không khí (đktc) để đảm bảo sự cháy được hoàn toàn và khi đó tạo ra bao nhiêu lít CO_2.

11. Bảng dưới đây cho biết một số đặc tính hoá lí của 3 loại khí hoá lỏng thương phẩm (chứa trong các bình GAS) :

Đặc tính	Propagas	Butagas	Propa – butagas
Khối lượng (%) : etan	1,7	0,0	0,0
propan	96,8	0,4	51,5
butan	1,5	99,4	47,5
pentan	0,0	0,2	1,0
D. g/cm^3 (15°C)	0,507	0,580	0,541
Áp suất hơi, kg/cm^2 (40°C)	13,5	3,2	9,2

a) Hãy giải thích sự biến đổi khối lượng riêng, áp suất hơi từ loại "gas" này sang loại "gas" khác.

b) Hãy tính nhiệt toả ra khi đốt cháy hoàn toàn 1,0 kg mỗi loại "gas" kể trên và cho nhận xét. Biết rằng nhiệt toả ra khi đốt cháy hoàn toàn 1 mol etan, propan, butan, pentan lần lượt bằng 1560, 2219, 2877, 3536 kJ.

c)* Nhiệt toả ra khi đốt cháy hoàn toàn 1 mol metan, etilen, axetilen lần lượt bằng 890, 1410, 1300 kJ. Vì sao người ta dùng axetilen làm nhiên liệu trong đèn xì mà không dùng etan, etilen hoặc metan ?

Một đoạn đường ống dẫn khí ở Nhà máy khí Dinh Cố

Bài 49

LUYỆN TẬP
So sánh đặc điểm cấu trúc và tính chất của hiđrocacbon thơm với hiđrocacbon no và không no

- Hiểu mối liên quan giữa cấu trúc và tính chất đặc trưng của hiđrocacbon thơm, hiđrocacbon no và hiđrocacbon không no.
- Biết sự giống nhau và khác nhau về tính chất hoá học giữa hiđrocacbon thơm, hiđrocacbon no và hiđrocacbon không no.

I - KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

	Hiđrocacbon thơm	Hiđrocacbon no	Hiđrocacbon không no
Đặc điểm cấu trúc và khả năng phản ứng	– Có vòng benzen. – Ở vòng benzen, 6 nguyên tử Csp^2 liên kết thành 1 lục giác đều, 6 electron p tạo thành hệ liên hợp π chung do đó bền hơn các liên kết π riêng rẽ. Vì thế aren tương đối dễ thế, khó cộng, bền vững với chất oxi hoá.	– Chỉ có các nguyên tử Csp^3 tạo thành liên kết σ bền vững. Vì thế tương đối trơ ở điều kiện thường. – Trong phân tử không có trung tâm phản ứng đặc biệt nào. Vì thế phản ứng thường tạo ra hỗn hợp nhiều sản phẩm.	– Có C lai hoá sp^2 tạo thành liên kết đôi hoặc C lai hoá sp tạo thành liên kết ba. – Trung tâm phản ứng của phân tử chính là những liên kết π kém bền vững. – Phản ứng cộng là đặc trưng.
Phản ứng thế	– Khi có Fe, halogen thế vào nhân. Khi chiếu sáng, halogen thế vào nhánh. – Nhóm thế có sẵn ở nhân benzen quyết định hướng của phản ứng thế tiếp theo.	Khi chiếu sáng hoặc đun nóng, clo thế H ở C các bậc, brom thế H ở C bậc cao.	– Ở nhiệt độ cao, clo thế H ở C bên cạnh Csp^2. – Nguyên tử H ở nhóm ≡ C–H có thể bị thế bởi nguyên tử Ag.
Phản ứng cộng	Khi đun nóng có xúc tác kim loại, aren cộng với H_2 tạo thành xicloankan.	Ankan và xicloankan (trừ xiclopropan và xiclobutan) không có phản ứng cộng.	Anken, ankin dễ cộng với H_2, HA (A là halogen hoặc OH).
Phản ứng oxi hoá	– Cháy, toả nhiệt. – Vòng benzen không bị oxi hoá bởi dd $KMnO_4$, nhánh ankyl bị oxi hoá thành nhóm –COOH.	– Cháy, toả nhiệt. – Chỉ bị oxi hoá ở nhiệt độ cao hoặc có thêm xúc tác.	– Cháy, toả nhiệt. – Dễ bị oxi hoá bởi dung dịch $KMnO_4$ và các chất oxi hoá khác.

II - BÀI TẬP

1. Hãy điền những cụm từ cho dưới đây vào các chỗ trống trong các câu sau :

a) Phân tử hiđrocacbon no chỉ có các ...(1)... bền vững, vì thế chúng ...(2)... ở điều kiện thường. Trong phân tử ...(3)... không có ...(4)... đặc biệt nào, nên khi tham gia phản ứng thì thường tạo ra ...(5)... sản phẩm.

A : hiđrocacbon no ; B : tương đối trơ ; C : liên kết δ ; D : trung tâm phản ứng.

b) Ở ...(6)... có những ...(7)..., đó là những ...(8)..., chúng gây nên những ...(9)...cho hiđrocacbon không no.

A : trung tâm phản ứng ; B : hiđrocacbon không no ; C : phản ứng đặc trưng ; D : liên kết π.

c) Ở vòng benzen, 6 electron p tạo thành ...(10)... chung, do đó bền hơn các ...(11)... riêng rẽ, dẫn đến tính chất đặc trưng của ...(12)... là : tương đối ...(13)... , khó cộng, bền vững đối với tác nhân oxi hoá.

A : liên kết π ; B : hiđrocacbon thơm ; C : hệ electron π liên hợp ; D : dễ thế .

2. Hãy viết phương trình phản ứng của toluen và naphtalen lần lượt với Cl_2, Br_2, HNO_3, nêu rõ điều kiện phản ứng và quy tắc chi phối hướng phản ứng.

3. Trong những chất sau : Br_2, H_2, HCl, H_2SO_4, HOH. Chất nào, trong điều kiện nào có thể cộng được vào ankylbenzen, vào anken ? Viết phương trình hoá học. Cho biết quy tắc chi phối hướng của phản ứng (nếu có).

4. Hãy dùng phương pháp hoá học phân biệt các chất trong mỗi nhóm sau :

a) Toluen, hept–1–en và heptan.

b) Etylbenzen, vinylbenzen và vinylaxetilen.

5. Khi cho stiren tác dụng với hiđro có Pd xúc tác ở 25°C chỉ thu được etylbenzen. Muốn thu được etylxiclohexan phải tiến hành phản ứng ở 100 – 200°C, áp suất 100 atm. Hãy viết phương trình hoá học của phản ứng và giải thích.

6. a) Để sản xuất cumen (isopropylbenzen) người ta cho benzen phản ứng với propen có xúc tác axit, hãy viết phương trình hoá học của phản ứng.

b) Để sản xuất 1,0 tấn cumen cần dùng tối thiểu bao nhiêu m^3 (đktc) hỗn hợp khí tách được từ khí crăckinh gồm 60% propen và 40% propan (về thể tích) ? Biết rằng hiệu suất phản ứng đạt 80%.

c) Hãy viết phương trình hoá học của phản ứng khi cho 1 mol cumen tác dụng với :

1 mol brom có mặt bột Fe ; 1 mol brom có chiếu sáng.

7. Nhà máy khí Dinh Cố có 2 sản phẩm chính : khí hoá lỏng cung cấp cho thị trường, và khí đốt cung cấp cho nhà máy điện Phú Mỹ.

a) Thành phần chính của mỗi sản phẩm đó là gì ?

b) Có nên chuyển tất cả lượng khí khai thác được thành khí hoá lỏng hay không, vì sao ?

8. Dầu mỏ hiện ta đang khai thác được chứa rất ít benzen. Em chọn phương án sản xuất benzen nào dưới đây, vì sao ? Viết các phương trình hoá học của phản ứng xảy ra :

a)

$$CH_4 \xrightarrow{1500^oC} C_2H_2 \xrightarrow{xt,\ t^o} C_6H_6$$

b)

$$\text{Ankan } C_6\text{–}C_7 \xrightarrow{\text{rifominh}} C_6H_6 + CH_3C_6H_5 \xrightarrow{\text{Chưng cất phân đoạn}} \begin{cases} C_6H_6 \\ CH_3C_6H_5 \end{cases}$$

THỰC HÀNH
Tính chất của một số hiđrocacbon thơm

- Thực hành về tính chất vật lí và hoá học của benzen và toluen.
- Tiếp tục rèn luyện kĩ năng thực hành và quan sát thí nghiệm hoá hữu cơ.

I - NỘI DUNG THÍ NGHIỆM VÀ CÁCH TIẾN HÀNH

Thí nghiệm 1 : Tính chất của benzen

Ba ống nghiệm như nhau, mỗi ống chứa 2 ml nước brom. Cho vào ống thứ nhất 5 giọt benzen, vào ống thứ hai 5 giọt dầu thông, vào ống thứ ba 5 giọt hexan. Lắc đều, để yên. Quan sát và giải thích.

Chú ý : Brom (Br_2), là chất lỏng, màu nâu đỏ, khối lượng riêng 3,2 g/ml (25 °C), t_{nc} : −7,25 °C, t_s : 59,2 °C, tan 3,58 g trong 100 g nước, là chất độc hại. Việc pha nước brom phải do giáo viên thực hiện.

Thí nghiệm 2 : Tính chất của toluen

Ống nghiệm A chứa mẩu I_2 bằng hạt tấm, ống B chứa 2 ml dung dịch $KMnO_4$ loãng khoảng 1%, ống C chứa 2 ml nước brom. Cho vào mỗi ống nghiệm 0,5 ml toluen. Lắc kĩ. Để yên. Quan sát.

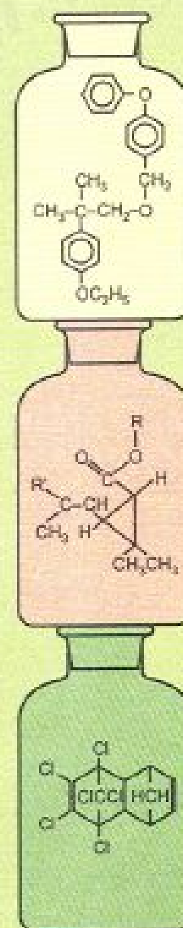
Đun sôi ống nghiệm B và quan sát màu của dung dịch.

II - VIẾT TƯỜNG TRÌNH

Chương **8**

DẪN XUẤT HALOGEN. ANCOL – PHENOL

- Định nghĩa, phân loại, danh pháp và cấu trúc phân tử của dẫn xuất halogen, ancol và phenol.
- Liên kết hiđro liên phân tử.
- Ảnh hưởng qua lại giữa các nhóm nguyên tử trong phân tử.
- Tính chất của dẫn xuất halogen, ancol và phenol.
- Phương pháp điều chế, ứng dụng của dẫn xuất halogen, ancol và phenol.



Bài 51

DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON

- Biết phân loại, đồng phân, danh pháp, tính chất vật lí của dẫn xuất halogen.
- Hiểu phản ứng thế và phản ứng tách của dẫn xuất halogen.
- Biết ứng dụng của dẫn xuất halogen.

I - KHÁI NIỆM, PHÂN LOẠI, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

1. Khái niệm

Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hiđro trong phân tử hiđrocacbon bằng một hay nhiều nguyên tử halogen ta được dẫn xuất halogen của hiđrocacbon, thường gọi tắt là dẫn xuất halogen.

2. Phân loại

• Dẫn xuất halogen gồm có dẫn xuất flo, dẫn xuất clo, dẫn xuất brom, dẫn xuất iot và dẫn xuất chứa đồng thời một vài halogen khác nhau

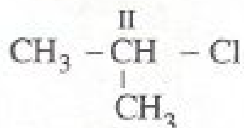
• Dựa theo cấu tạo của gốc hiđrocacbon, người ta phân thành các loại sau :

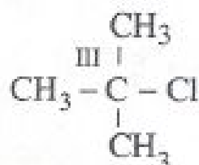
Dẫn xuất halogen no : CH_2FCl ; $CH_2Cl{-}CH_2Cl$; $CH_3{-}CHBr{-}CH_3$; $(CH_3)_3C{-}I$

Dẫn xuất halogen không no : $CF_2 = CF_2$; $CH_2 = CH - Cl$; $CH_2 = CH\ CH_2 - Br$

Dẫn xuất halogen thơm : C_6H_5F ; $C_6H_5CH_2 - Cl$; p-$CH_3C_6H_4Br$; C_6H_5I

• Bậc của dẫn xuất halogen bằng bậc của nguyên tử cacbon liên kết với nguyên tử halogen. *Thí dụ :*





(Dẫn xuất halogen bậc I) (Dẫn xuất halogen bậc II) (Dẫn xuất halogen bậc III)

3. Đồng phân và danh pháp

a) Đồng phân

Dẫn xuất halogen có đồng phân mạch cacbon như ở hiđrocacbon, đồng thời có đồng phân vị trí nhóm chức. *Thí dụ :*

$FCH_2CH_2CH_2CH_3$ — 1-flobutan

$CH_3CHFCH_2CH_3$ — 2-flobutan

$FCH_2CH(CH_3)CH_3$ — 1-flo-2-metylpropan

$CH_3CF(CH_3)CH_3$ — 2-flo-2-metylpropan

b) Tên thông thường

Có một số ít dẫn xuất halogen được gọi theo tên thông thường. *Thí dụ* :

$CHCl_3$ (clorofom) ; $CHBr_3$ (bromofom) ; CHI_3 (iođofom)

c) Tên gốc - chức

Tên của các dẫn xuất halogen đơn giản cấu tạo từ tên gốc hiđrocacbon + halogenua

CH_2Cl_2	$CH_2 = CH - F$	$CH_2 = CH - CH_2 - Cl$	$C_6H_5 - CH_2 - Br$
metylen clorua	vinyl florua	anlyl clorua	benzyl bromua

d) Tên thay thế

Trong trường hợp chung, dẫn xuất halogen được gọi theo tên thay thế, tức là coi các nguyên tử halogen là những nhóm thế đính vào mạch chính của hiđrocacbon :

Cl_2CHCH_3	$ClCH_2CH_2Cl$	Br–C_6H_4–Br (1,3)	Br–C_6H_4–Br (1,4)
1,1-đicloetan	1,2-đicloetan	1,3-đibrombenzen	1,4-đibrombenzen

II - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

• Ở điều kiện thường, các dẫn xuất monohalogen có phân tử khối nhỏ như CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br là những chất khí. Các dẫn xuất halogen có phân tử khối lớn hơn thường ở thể lỏng, nặng hơn nước, *thí dụ :* CH_3I, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, $C_2H_4Cl_2$, C_6H_5Br,…

Những dẫn xuất polihalogen có phân tử khối lớn hơn nữa ở thể rắn, *thí dụ :* CHI_3, $C_6H_6Cl_6$,…

• Các dẫn xuất halogen hầu như không tan trong nước, tan tốt trong các dung môi không phân cực như hiđrocacbon, ete,...

• Nhiều dẫn xuất halogen có hoạt tính sinh học cao, chẳng hạn như $CHCl_3$ có tác dụng gây mê, $C_6H_6Cl_6$ có tác dụng diệt sâu bọ,…

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng thế nguyên tử halogen bằng nhóm -OH

Người ta tiến hành thí nghiệm song song với 3 chất lỏng đại diện cho ankyl halogenua, anlyl halogenua và phenyl halogenua. Cách tiến hành và kết quả được trình bày như ở bảng 8.1.

Bảng 8.1. Thí nghiệm thế Cl bằng OH

Dẫn xuất halogen đã rửa sạch Cl^-	**Lắc với nước**, gạn lấy lớp nước, axit hoá bằng HNO_3, nhỏ vào đó dd $AgNO_3$	**Đun sôi với nước**, gạn lấy lớp nước, axit hoá bằng HNO_3, nhỏ vào đó dd $AgNO_3$	**Đun với dd NaOH**, gạn lấy lớp nước, axit hoá bằng HNO_3, nhỏ vào đó dd $AgNO_3$
$CH_3CH_2CH_2Cl$ (Propyl clorua)	Không có kết tủa	Không có kết tủa	*Có* **AgCl** *kết tủa*
$CH_2=CHCH_2Cl$ (Anlyl clorua)	Không có kết tủa	*Có* **AgCl** *kết tủa*	Có **AgCl** kết tủa
C_6H_5Cl (Phenyl Clorua)	Không có kết tủa	Không có kết tủa	Không có kết tủa

Giải thích :

– Dẫn xuất loại ankyl halogenua không phản ứng với nước ở nhiệt độ thường cũng như khi đun sôi, nhưng bị thuỷ phân khi đun nóng với dung dịch kiềm tạo thành ancol :

$$\underset{\text{propyl clorua}}{CH_3CH_2CH_2Cl} + OH^- \xrightarrow{t^o} \underset{\text{ancol propylic}}{CH_3CH_2CH_2OH} + Cl^-$$

Cl^- sinh ra được nhận biết bằng $AgNO_3$ dưới dạng AgCl kết tủa.

– Dẫn xuất loại anlyl halogenua bị thuỷ phân ngay khi đun sôi với nước :

$$RCH = CHCH_2{-}X + H_2O \rightarrow RCH = CHCH_2{-}OH + HX$$

– Dẫn xuất loại phenyl halogenua (halogen đính trực tiếp với vòng benzen) không phản ứng với dung dịch kiềm ở nhiệt độ thường cũng như khi đun sôi. Chúng chỉ phản ứng ở nhiệt độ và áp suất cao, *thí dụ :*

$$C_6H_5{-}Cl + 2NaOH \xrightarrow{300^oC,\ 200atm} C_6H_5{-}ONa + NaCl + H_2O$$

Sơ lược về cơ chế phản ứng thế nguyên tử halogen

Độ âm điện của halogen nói chung đều lớn hơn của cacbon. Vì thế liên kết cacbon-halogen là liên kết phân cực, halogen mang một phần điện tích âm còn cacbon mang một phần điện tích dương.

Tuỳ thuộc vào bản chất của dẫn xuất halogen và điều kiện tiến hành phản ứng, sự thế nguyên tử halogen có thể xảy ra theo những cơ chế khác nhau.

Thí dụ : Dẫn xuất halogen no bậc III dưới tác dụng của dung môi phân cực bị phân cắt dị li ở mức độ không đáng kể (vì chiều nghịch luôn chiếm ưu thế) :

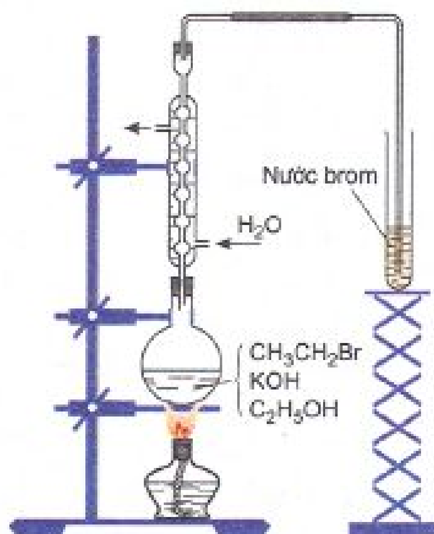
Cacbocation sinh ra kết hợp ngay với OH^- tạo thành ancol :

Giai đoạn (2) xảy ra nhanh và không thuận nghịch, vì thế nó làm cho cân bằng (1) chuyển dịch về phía phải, dẫn tới sự thế hoàn toàn Br bằng OH.

2. Phản ứng tách hiđro halogenua

a) Thực nghiệm

Đun sôi dung dịch gồm C_2H_5Br và KOH trong C_2H_5OH. Nhận biết khí sinh ra bằng nước brom (hình 8.1).



Hình 8.1 - Thí nghiệm tách HBr từ C_2H_5Br

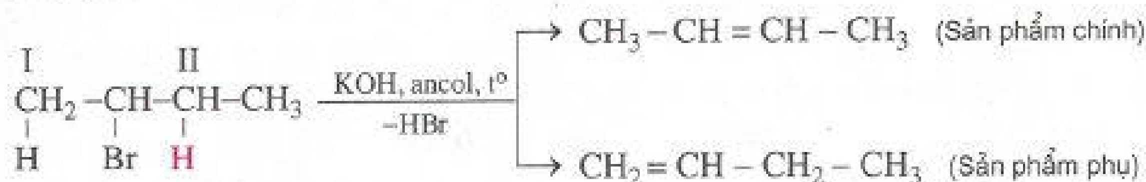
b) Giải thích

Khí sinh ra làm mất màu nước brom đồng thời tạo thành những giọt chất lỏng không tan trong nước ($C_2H_4Br_2$), khí đó là $CH_2 = CH_2$ (etilen). Điều đó chứng tỏ đã xảy ra phản ứng tách HBr khỏi C_2H_5Br :

$$HCH_2-CH_2Br+KOH \xrightarrow{\text{ancol, } t^o} CH_2=CH_2+KBr+H_2O$$

c) **Hướng của phản ứng tách hiđro halogenua**

Thí dụ :



Quy tắc Zai-xép : Khi tách HX khỏi dẫn xuất halogen, nguyên tử halogen (X) ưu tiên tách ra cùng với H ở nguyên tử C bậc cao hơn bên cạnh.

3. Phản ứng với magie

Cho bột magie vào đietyl ete ($C_2H_5OC_2H_5$) khan, khuấy mạnh. Bột Mg không biến đổi gì. Nhỏ từ từ vào đó etyl bromua, khuấy đều. Bột magie dần dần tan hết, ta thu được một dung dịch đồng nhất.

Etyl magie bromua có liên kết trực tiếp giữa cacbon và kim loại (C – Mg) vì thế nó thuộc loại hợp chất *cơ kim* (hữu cơ – kim loại). Liên kết C – Mg là trung tâm phản ứng. Hợp chất cơ magie tác dụng nhanh với những hợp chất có H linh động như (nước, ancol,...) và tác dụng với khí cacbonic,...

IV - ỨNG DỤNG

1. Làm dung môi

Metylen clorua, clorofom, cacbon tetraclorua, 1,2-đicloetan là những chất lỏng hoà tan được nhiều chất hữu cơ đồng thời chúng còn dễ bay hơi, dễ giải phóng khỏi hỗn hợp, vì thế được dùng làm dung môi để hoà tan hoặc để tinh chế các chất trong phòng thí nghiệm cũng như trong công nghiệp.

2. Làm nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ

Các dẫn xuất halogen của etilen, của butađien được dùng làm monome để tổng hợp các polime quan trọng. *Thí dụ* $CH_2 = CHCl$ tổng hợp ra PVC dùng chế tạo một số loại ống dẫn, vải giả da,..., $CF_2 = CF_2$ tổng hợp ra teflon, một polime siêu bền dùng làm những vật liệu chịu kiềm, chịu axit, chịu mài mòn,... Teflon bền với nhiệt tới trên 300°C nên được dùng làm lớp che phủ chống bám dính cho xoong, chảo, thùng chứa.

3. Các ứng dụng khác

Dẫn xuất halogen thường là những hợp chất có hoạt tính sinh học rất đa dạng. *Thí dụ* $CHCl_3$, $ClBrCH-CF_3$ được dùng làm chất gây mê trong phẫu thuật.

Nhiều dẫn xuất polihalogen có tác dụng diệt sâu bọ trước đây được dùng nhiều trong nông nghiệp, như $C_6H_6Cl_6$, nhưng chúng cũng gây tác hại lâu dài đối với môi trường nên ngày nay đã không được sử dụng nữa.

Rất nhiều chất phòng trừ dịch hại, diệt cỏ, kích thích sinh trưởng thực vật có chứa halogen (thường là clo) hiện nay vẫn đang được sử dụng và mang những ích lợi trong sản xuất nông nghiệp.

$CFCl_3$ và CF_2Cl_2 trước đây được dùng phổ biến trong các máy lạnh, hộp xịt ngày nay đang bị cấm sử dụng, do chúng gây tác hại cho tầng ozon.

BÀI TẬP

1. Gọi tên các dẫn xuất halogen sau theo 2 cách và chỉ rõ bậc của chúng.

   a) CH_3I, CHI_3, $BrCH_2CH_2CH_2CH_2Br$, CH_3CHFCH_3, $(CH_3)_2CClCH_2CH_3$

   b) $CH_2=CHCH_2Br$, $C_6H_5CH_2I$, *p*-$FC_6H_4CH_3$, *o*-$ClC_6H_4CH_2CH_3$, *m*-$F_2C_6H_4$

2. Hãy viết công thức cấu trúc và gọi tên các đồng phân ứng với công thức phân tử :

   a) C_2H_2ClF ; b) C_3H_5Cl.

3. Nhiệt độ sôi (^oC) của một số dẫn xuất halogen cho trong bảng sau :

Công thức	X = F	X = Cl	X = Br	X = I	X = H
CH_3X	- 78	- 24	4	42	
CHX_3	- 82	61	150	Thăng hoa ở 210	
CH_3CH_2X	- 38	12	38	72	
$CH_3CH_2CH_2X$	- 3	47	71	102	
$(CH_3)_2CHX$	- 10	36	60	89	
C_6H_5X	85	132	156	188	

   a) Hãy cho biết sự biến đổi nhiệt độ sôi ghi trong bảng có theo quy luật nào không ?

   b) Hãy ghi nhiệt độ sôi của các hiđrocacbon vào cột cuối cùng của bảng và so sánh với nhiệt độ sôi của các dẫn xuất halogen tương ứng rồi rút ra nhận xét.

4. Hãy ghép các chất được kí hiệu bởi các chữ cái ở cột bên phải vào các loại dẫn xuất halogen ở cột bên trái sao cho phù hợp.

a) Dẫn xuất halogen loại ankyl	A. $CH_2=CH-CH_2-C_6H_4-Br$
b) Dẫn xuất halogen loại anlyl	B. $CH_2=CH-CHBr-C_6H_5$
c) Dẫn xuất halogen loại phenyl	C. $CH_2=CBr-CH_2-C_6H_5$
d) Dẫn xuất halogen loại vinyl	D. $CH_3-C_6H_4-CH_2-CH_2Br$

5. Hãy viết phương trình hoá học của các phản ứng sau và gọi tên sản phẩm tạo thành :

a) $CH_3CHBrCH_2CH_3$ với dung dịch $NaOH/H_2O$, đun nóng.

b) $CH_3CHBrCH_2CH_3$ với dung dịch KOH/ancol, đun nóng.

6. Hãy hoàn thành các sơ đồ phản ứng tổng hợp PVC và poli cloropren cho dưới đây và cho biết hiện nay PVC được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng nào ?

a) $CH_2 = CH_2 \xrightarrow{Cl_2} A \xrightarrow{NaOH,\ etanol} B \xrightarrow{xt,\ t^o,\ p} PVC$

b) $CH_4 \xrightarrow{1500^oC} C_2H_2 \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow{xt,\ t^o,\ p} PVC$

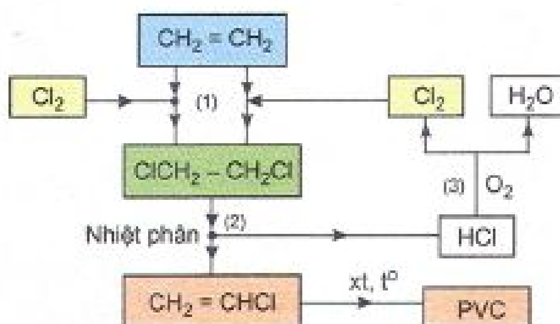
c) $2CH \equiv CH \xrightarrow{xt,\ t^o} C_4H_4 \xrightarrow{HCl,\ xt} C_4H_5Cl \xrightarrow{xt,\ t^o,\ p} \text{Poli cloropren}$

7. Hãy phân biệt các chất sau bằng phương pháp hoá học :

a) Hexyl bromua, brombenzen, 1–brombut–2–en.

b) 1–Clopent-2-en, pent-2-en, 1–clopentan.

8. Trong công nghiệp, ngày nay người ta điều chế poli(vinyl clorua) (PVC) theo sơ đồ kĩ thuật như ở hình bên :



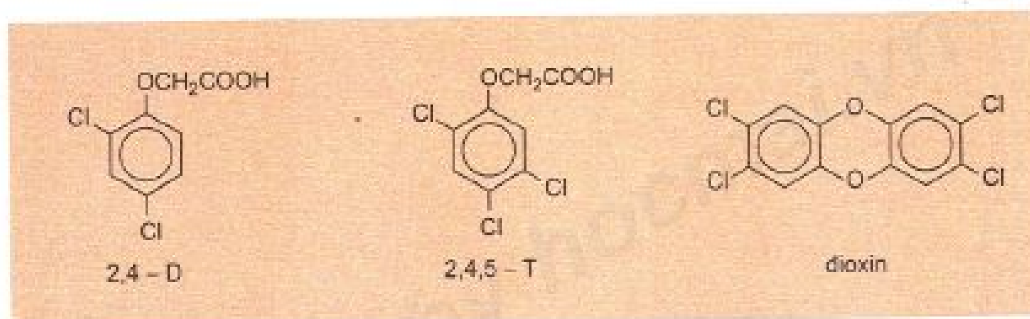
a) Từ sơ đồ kĩ thuật đã cho, hãy viết phương trình hoá học của phản ứng xảy ra ở giai đoạn clo hoá (1), giai đoạn nhiệt phân (2) và giai đoạn chuyển HCl thành Cl_2 (3).

b) Nêu ưu điểm của sơ đồ này so với sơ đồ điều chế PVC cho ở câu (a) và (b) bài tập 6.

c) Tính thể tích khí etilen và khí clo (đktc) cần để sản xuất 1 tấn PVC theo sơ đồ trên, giả sử các phản ứng đều đạt hiệu suất 100%.

2,4-D, 2,4,5-T VÀ ĐIOXIN

Vào khoảng những năm 1940 - 1948, người ta phát hiện thấy rằng axit 2,4-điclophenoxiaxetic (2,4-D), axit 2,4,5-triclophenoxiaxetic (2,4,5-T) ở nồng độ cỡ phần triệu có tác dụng kích thích sự sinh trưởng thực vật nhưng ở nồng độ cao hơn chúng có tác dụng tiêu diệt cây cỏ. Từ đó chúng được sản xuất ở quy mô công nghiệp dùng làm chất diệt cỏ phát quang rừng rậm.Trong quá trình sản xuất 2,4-D và 2,4,5-T từ phenol luôn tạo ra một lượng nhỏ tạp chất là đioxin. Đó là một chất cực độc, tác dụng ngay ở nồng độ cực nhỏ (cỡ phần tỉ), gây ra những tai hoạ cực kì nguy hiểm (ung thư, quái thai, dị tật,...).



Trong cuộc chiến tranh ở Việt Nam, Đế quốc Mĩ đã rải xuống Miền Nam nước ta hàng vạn tấn chất độc màu da cam trong đó có chứa 2,4-D, 2,4,5-T và đioxin mà hậu quả của nó vẫn còn cho đến ngày nay.

LUYỆN TẬP
Dẫn xuất halogen

- Hiểu phản ứng thế và phản ứng tách của dẫn xuất halogen.
- Biết ứng dụng dẫn xuất halogen trong tổng hợp hữu cơ và trong thực tế.

I - KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

1. Phản ứng thế

• Dẫn xuất loại ankyl halogenua không phản ứng với nước ở nhiệt độ thường cũng như khi đun sôi, nhưng bị thuỷ phân khi đun nóng với dung dịch kiềm tạo thành ancol :

$$R{-}CH_2CH_2X + OH^- \xrightarrow{t^o} R{-}CH_2CH_2OH + X^-$$

• Dẫn xuất loại anlyl halogenua bị thuỷ phân ngay khi đun sôi với nước :

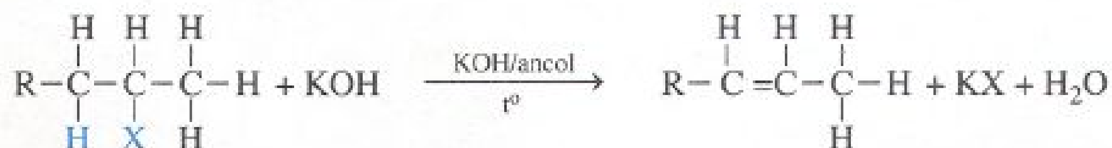
$$R{-}CH = CH{-}CH_2{-}X + H_2O \rightarrow R{-}CH = CH{-}CH_2{-}OH + HX$$

• Dẫn xuất loại vinyl halogenua và phenyl halogenua không phản ứng với dung dịch kiềm ở nhiệt độ thường cũng như khi đun sôi. Chúng chỉ phản ứng ở nhiệt độ và áp suất cao, *thí dụ :*

$$C_6H_5{-}Cl + 2NaOH \xrightarrow{300^oC,\ 200atm} C_6H_5{-}ONa + NaCl + H_2O$$

2. Phản ứng tách

Khi đun với dung dịch kiềm trong ancol, dẫn xuất halogen bị tách HX tạo thành liên kết bội.



$$R{-}CH_2{-}CHX{-}CH_3 + KOH \xrightarrow[t^o]{KOH/ancol} R{-}CH{=}CH{-}CH_3 + KX + H_2O$$

Quy tắc Zai-xép : Khi tách HX khỏi dẫn xuất halogen, nguyên tử halogen (X) ưu tiên tách ra cùng với H ở nguyên tử C bậc cao hơn bên cạnh.

II - BÀI TẬP

1. a) Hãy thiết lập biểu thức tính giá trị (π+v) đối với dẫn xuất halogen (xem bài tập 1 ở bài 44).

   b) Tính (π+v) đối với các chất sau : $C_6H_6Cl_6$, C_5H_5Cl, $C_6H_5Br_3$, $C_{12}H_4Cl_4O_2$.

2. a) Trong hai liên kết C-Cl và H-Cl liên kết nào phân cực hơn, vì sao ?

   b) Vì sao dẫn xuất halogen hầu như không tan trong nước mà tan tốt trong dung môi hữu cơ như hiđrocacbon, ete, ancol ?

3. Cho các hợp chất sau : 2-clobutan, vinyl bromua, benzyl clorua. Dùng công thức cấu tạo, hãy viết phương trình nếu xảy ra phản ứng của từng hợp chất lần lượt với các tác nhân sau :

   a) $NaOH/H_2O/t^o$;   b) KOH/butanol/ t^o ; c) Mg/ete.

4. Khi đun sôi dung dịch gồm C_4H_9I, etanol và KOH người ta thu được ba anken mà khi hiđro hoá chúng thì đều nhận được butan. Hãy viết sơ đồ phản ứng tạo ra các anken và cho biết anken nào là sản phẩm phụ.

5. Cho các hoá chất sau : etanol, axit axetic, etyl clorua, axit sunfuric, natri hiđroxit và mangan đioxit.

   a) Hãy đề nghị một sơ đồ phản ứng đơn giản nhất để điều chế 1,2-đicloetan.

   b) Hãy tính xem để điều chế 49,5 g 1,2-đicloetan thì cần dùng bao nhiêu gam mỗi chất trong sơ đồ phản ứng đề nghị (coi hiệu suất các phản ứng đều đạt 100%).

6. Để điều chế cloropren (2-clobuta-1,3-đien), người ta đime hoá axetilen rồi cho sản phẩm thu được phản ứng với HCl.

   a) Hãy viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra và cho biết sản phẩm phụ trong mỗi giai đoạn được tạo ra như thế nào.

   b) Viết phương trình hoá học của phản ứng trùng hợp cloropren, gọi tên sản phẩm và cho biết ứng dụng của nó.

7. Hãy đề nghị sơ đồ các phản ứng kế tiếp nhau để thực hiện được các chuyển hoá sau :

   a) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \rightarrow CH_3CHClCH_2CH_3$

   b) $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CHClCH_2Cl$

8. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào các dấu [ ] ở mỗi câu sau :

   a) Sản phẩm chính khi monoclo hoá isopentan là dẫn xuất clo bậc III. [ ]

   b) Sản phẩm chính khi monobrom hoá isopentan là dẫn xuất brom bậc III. [ ]

   c) Sản phẩm chính khi đun sôi 2-clobutan với KOH/etanol là but-1-en. [ ]

   d) Sản phẩm chính khi chiếu sáng hỗn hợp toluen và clo là *p*-clotoluen. [ ]

ANCOL : CẤU TẠO, DANH PHÁP, TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Biết cấu tạo phân tử, liên kết hiđro và tính chất vật lí của ancol.

I - ĐỊNH NGHĨA, PHÂN LOẠI, ĐỒNG PHÂN VÀ DANH PHÁP

1. Định nghĩa

Ancol là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm hiđroxyl (OH) liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon no.

Ancol quen thuộc với chúng ta là $C_2H_5{-}OH$, được gọi là ancol etylic hoặc etanol. Các ancol no, đơn chức, mạch hở hợp thành dãy đồng đẳng của ancol etylic có công thức chung là $C_nH_{2n+1}OH$ ($n \geq 1$).

2. Phân loại

Ancol được phân loại theo cấu tạo gốc hiđrocacbon và theo số lượng nhóm hiđroxyl trong phân tử như thí dụ ở bảng dưới đây.

Bảng 8.2. Phân loại ancol

Ancol	Phân loại theo cấu tạo gốc hiđrocacbon	Phân loại theo số lượng nhóm hiđroxyl
C_2H_5OH	Ancol no, bậc I(*)	Ancol đơn chức (monoancol)
Xiclo – $C_6H_{11}OH$	Ancol no, bậc II	Ancol đơn chức (monoancol)
$(CH_3)_3COH$	Ancol no, bậc III	Ancol đơn chức (monoancol)
$HO{-}CH_2CH_2{-}OH$	Ancol no, bậc I	Ancol đa chức (poliancol)
$HO{-}CH_2CHOHCH_2{-}OH$	Ancol no, bậc I, II	Ancol đa chức (poliancol)
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH$	Ancol không no, bậc I	Ancol đơn chức (monoancol)
$C_6H_5CH_2OH$	Ancol thơm bậc I	Ancol đơn chức (monoancol)

(*) Bậc của ancol bằng bậc của nguyên tử cacbon liên kết với nhóm OH

3. Đồng phân và danh pháp

a) Đồng phân

Ngoài đồng phân nhóm chức (chẳng hạn CH_3CH_2OH và CH_3OCH_3), ancol có đồng phân mạch cacbon và đồng phân vị trí nhóm chức. *Thí dụ* :

ancol butylic | ancol *sec*-butylic | ancol isobutylic | ancol *tert*-butylic

b) Danh pháp

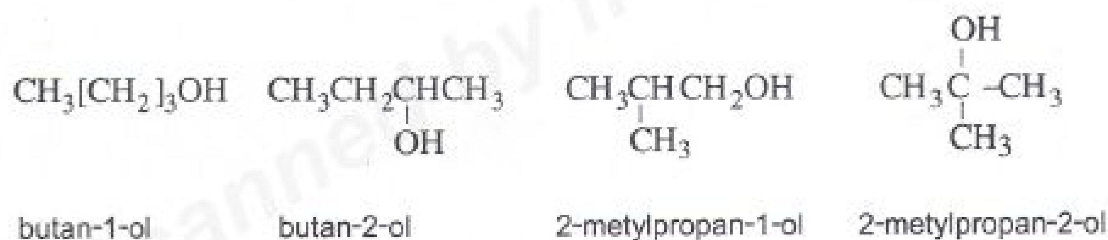
Tên thông thường : **Ancol + tên gốc hiđrocacbon + ic**

Thí dụ :

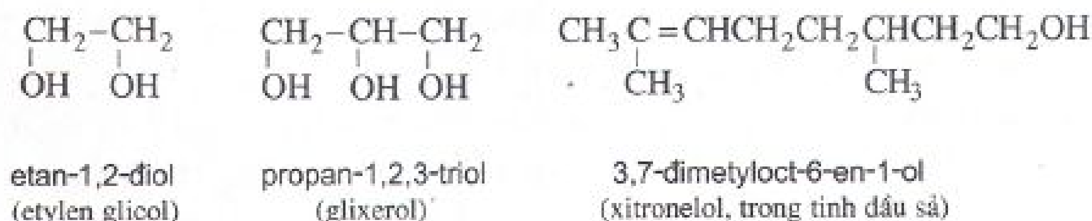
Tên thay thế : ***Tên hiđrocacbon tương ứng theo mạch chính* + *số chỉ vị trí + ol***

Mạch chính được quy định là mạch cacbon dài nhất có chứa nhóm OH.

Số chỉ vị trí được bắt đầu từ phía gần nhóm OH hơn. *Thí dụ :*



butan-1-ol | butan-2-ol | 2-metylpropan-1-ol | 2-metylpropan-2-ol



etan-1,2-điol (etylen glicol) | propan-1,2,3-triol (glixerol) | 3,7-đimetyloct-6-en-1-ol (xitronelol, trong tinh dầu sả)

II – TÍNH CHẤT VẬT LÍ VÀ LIÊN KẾT HIĐRO CỦA ANCOL

1. Tính chất vật lí

Hằng số vật lí của một số ancol thường gặp được ghi trong bảng 8.3.

Bảng 8.3. Hằng số vật lí của một số ancol

Công thức	t_{nc}, °C	t_s, °C	D, g/cm³	Độ tan, g/100g H_2O
CH_3OH	–97,7	64,7	0,792	∞
CH_3CH_2OH	–114,5	78,3	0,789	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$	–126,1	97,2	0,804	∞
$CH_3CH(OH)CH_3$	–89,0	82,4	0,785	∞
$CH_2=CHCH_2OH$	–129,0	97,0	0,854	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	–89,5	117,3	0,809	9 (15°C)
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	–114,7	99,5	0,806	12,5 (25°C)
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	–108,0	108,4	0,803	9,5 (18°C)
$(CH_3)_3COH$	25,5	82,2	0,789	∞
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	–117,2	132,0	0,812	2,7 (22°C)
HO CH_2CH_2OH	–12,6	197,8	1,115	∞
$HOCH_2CHOHCH_2OH$	20,0	290,0	1,260	∞
$C_6H_5CH_2OH$	–15,3	205,3	1,045	4,0 (17°C)

Ở điều kiện thường, các ancol từ CH_3OH đến khoảng $C_{12}H_{25}OH$ là chất lỏng, từ khoảng $C_{13}H_{27}OH$ trở lên là chất rắn.

Các ancol có từ 1 đến 3 nguyên tử C trong phân tử tan vô hạn trong nước. Khi số nguyên tử C tăng lên thì độ tan giảm dần.

Các poliol như etylen glicol, glixerol thường sánh, nặng hơn nước và có vị ngọt.

Các ancol trong dãy đồng đẳng của ancol etylic đều là những chất không màu.

2. Liên kết hiđro

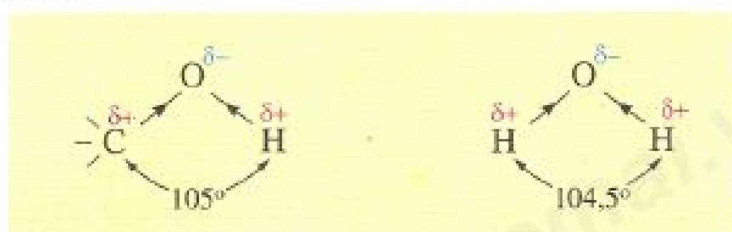
a) Khái niệm về liên kết hiđro

Người ta nhận thấy rằng nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, độ tan trong nước của ancol đều cao hơn so với hiđrocacbon, dẫn xuất halogen hoặc ete có khối lượng mol phân tử chênh lệch nhau không nhiều (bảng 8.4).

Bảng 8.4. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, độ tan trong nước của một số hợp chất

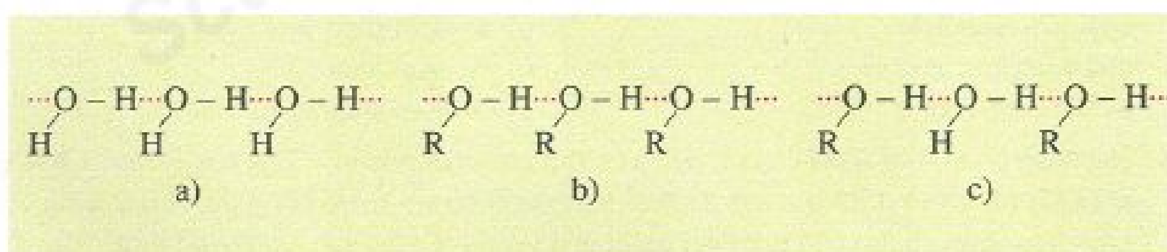
	CH_3CH_3	CH_3OH	CH_3F	CH_3OCH_3
M, g/mol	30	32	34	46
t_{nc}, °C	–172	-98	–142	–138
t_s, °C	–89	65	–78	–24
Độ tan, g/100g H_2O	0,007	∞	0,25	7,6

Để giải thích điều đó, hãy so sánh sự phân cực ở nhóm C–O–H ancol và ở phân tử nước (hình 8.2).



Hình 8.2. Sự phân cực ở nhóm C-O-H ancol và ở phân tử nước

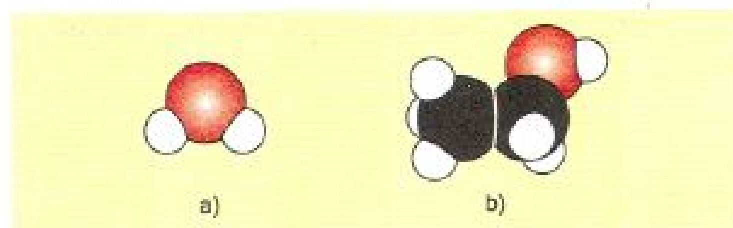
Nguyên tử H mang một phần điện tích dương (δ^+) của nhóm OH này khi ở gần nguyên tử O mang một phần điện tích âm (δ^-) của nhóm OH kia thì tạo thành một liên kết yếu gọi là liên kết hiđro, biểu diễn bằng dấu "…" như ở hình 8.3. Trong nhiều trường hợp, nguyên tử H liên kết cộng hoá trị với nguyên tử F, O hoặc N thường tạo thêm liên kết hiđro với các nguyên tử F, O hoặc N khác.



Hình 8.3. Liên kết hiđro : a) giữa các phân tử nước ; b) giữa các phân tử ancol ; c) giữa các phân tử ancol với các phân tử nước.

b) Ảnh hưởng của liên kết hiđro đến tính chất vật lí

Do có liên kết hiđro giữa các phân tử với nhau (*liên kết hiđro liên phân tử*), các phân tử ancol hút nhau mạnh hơn so với những phân tử có cùng phân tử khối nhưng không có liên kết hiđro (hiđrocacbon, dẫn xuất halogen, ete,…).



Hình 8.4. Mô hình phân tử nước (a) ; etanol (b)

Vì thế cần phải cung cấp nhiệt nhiều hơn để chuyển ancol từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng (nóng chảy) cũng như từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí (sôi).

Các phân tử ancol nhỏ, một mặt có sự tương đồng với các phân tử nước (hình 8.4), mặt khác lại có khả năng tạo liên kết hiđro với nước (hình 8.3c), nên có thể xen giữa các phân tử nước, "gắn kết" với các phân tử nước. Vì thế chúng hoà tan tốt trong nước.

BÀI TẬP

1. Hãy điền các cụm từ thích hợp vào chỗ trống trong câu sau : Về hình thức thì bậc của ancol biến đổi ...(a)..., nhưng về thực chất thì người ta chỉ chia ancol thành ...(b)... bậc.

A. từ I đến IV ; B. từ I đến III ; C. từ 0 đến III ; D. từ 0 đến IV ; E. 1 ; G. 2 ; H. 3 ; K. 4.

2. Gọi tên thay thế, tên thông thường (nếu có) và cho biết bậc của các ancol sau :

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

b) $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$

c) $(CH_3)_3COH$

d) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$

e) $CH_2=CH-CH_2OH$

g) $C_6H_5CH_2OH$

3. Viết công thức cấu tạo của các ancol sau :

a) Ancol isobutylic

b) 3-Metylbutan-1-ol

c) 2-Metylhexan-3-ol

d) Xiclohexanol

e) But-3-en-1-ol

g) 2-Phenyletan-1-ol

4. Hai đồng phân A và B chỉ chứa C, H và O. Đốt cháy hoàn toàn 1,38 g A thu được 1,344 lít khí CO_2 (đktc) và 1,62 g nước. Tỉ khối hơi của B so với hiđro bằng 23. A tác dụng với natri giải phóng hiđro còn B không phản ứng với natri. Hãy xác định công thức phân tử, nhóm chức và công thức cấu tạo của A và B.

5. Hãy viết công thức cấu tạo và gọi tên các ancol đồng phân ứng với công thức phân tử $C_5H_{12}O$.

6. Trong mỗi cặp chất sau đây chất nào có nhiệt độ sôi cao hơn, tan trong nước tốt hơn, vì sao ?

a) CH_3OH và CH_3OCH_3

b) C_2H_5OH và $C_2H_5OCH_3$

c) C_2H_5F và C_2H_5OH

d) $C_6H_5CH_2OH$ và $C_6H_5OCH_3$

Bài 54

ANCOL : TÍNH CHẤT HOÁ HỌC, ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

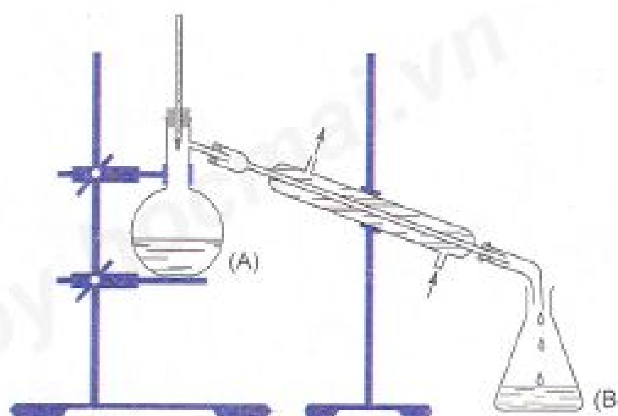
- Biết phản ứng thế, phản ứng tách và phản ứng oxi hoá của ancol.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của ancol.

I – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

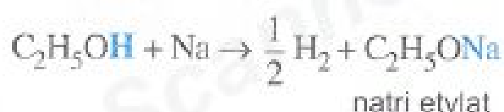
1. Phản ứng thế H của nhóm OH ancol

a) Phản ứng chung của ancol

Thực nghiệm : Cho Na tác dụng với etanol dư (bình A không cần đun nóng), phản ứng xảy ra êm dịu (không mãnh liệt như với nước). Chưng cất đuổi hết etanol dư, trong bình còn lại chất rắn là natri etylat :



Hình 8.5. Thí nghiệm về sự tạo thành và thuỷ phân natri etylat



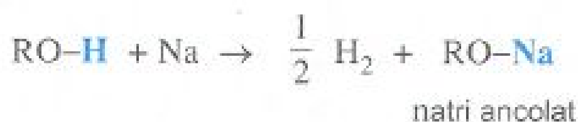
$$C_2H_5OH + Na \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + C_2H_5ONa$$

natri etylat

Cho nước vào bình A, chất rắn tan hết. Dung dịch thu được làm hồng phenolphtalein. Chưng cất thì lại thu được etanol (ở bình B) và NaOH (ở bình A) :

$$C_2H_5ONa + HOH \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

- Ancol tác dụng với kim loại kiềm tạo ra ancolat và giải phóng hiđro :



$$RO{-}H + Na \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + RO{-}Na$$

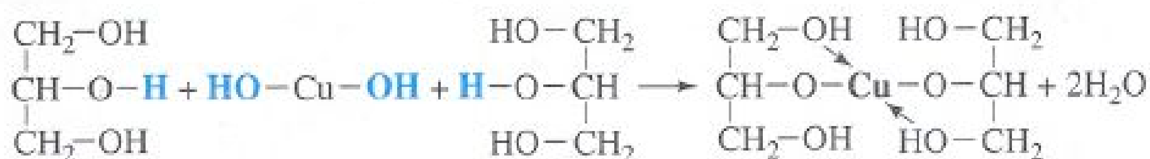
natri ancolat

- Ancol hầu như không phản ứng được với NaOH, mà ngược lại, natri ancolat bị thuỷ phân hoàn toàn :

$$RO{-}Na + H{-}OH \rightarrow RO{-}H + NaOH$$

b) Phản ứng riêng của glixerol

Glixerol hoà tan được $Cu(OH)_2$ tạo thành phức chất tan, màu xanh da trời :

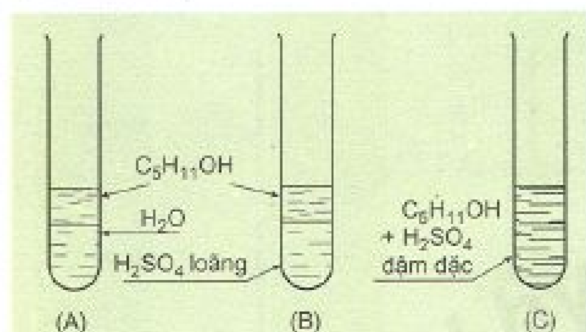


đồng(II) glixerat, màu xanh da trời

Phản ứng này được dùng để nhận biết glixerol và các poliancol mà các nhóm OH đính với những nguyên tử C cạnh nhau, chẳng hạn như etylen glicol.

2. Phản ứng thế nhóm OH ancol

a) Phản ứng với axit



Kết quả thực nghiệm cho thấy :

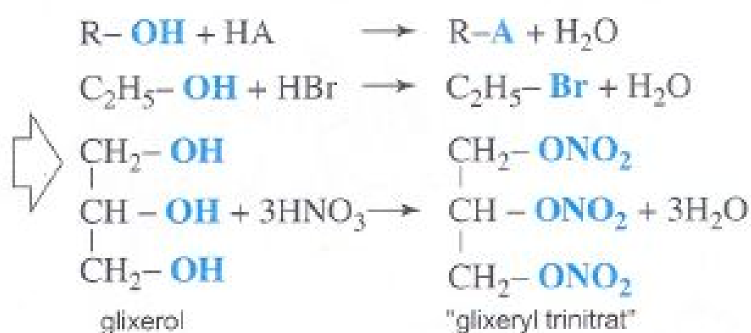
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ (ancol isoamylic), hầu như không tan trong nước, không tác dụng với axit loãng, lạnh nhưng tan trong H_2SO_4 đậm đặc.

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2{-}OH + H_2SO_4 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2{-}OSO_3H + HOH$$

isoamyl hiđrosunfat (tan trong H_2SO_4)

Nhận xét

Ancol tác dụng với các axit mạnh như axit sunfuric đậm đặc lạnh, axit nitric đậm đặc, axit halogenhiđric bốc khói. Nhóm OH ancol bị thế bởi gốc axit (A).



$$R{-}OH + HA \longrightarrow R{-}A + H_2O$$

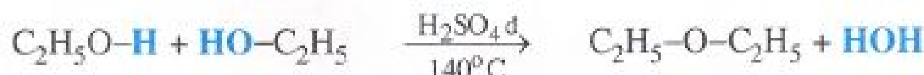
$$C_2H_5{-}OH + HBr \longrightarrow C_2H_5{-}Br + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{matrix} + 3HNO_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2{-}ONO_2 \\ | \\ CH{-}ONO_2 \\ | \\ CH_2{-}ONO_2 \end{matrix} + 3H_2O$$

glixerol — "glixeryl trinitrat"

b) Phản ứng với ancol

Đun etanol với H_2SO_4 đặc ở 140°C, cứ 2 phân tử ancol tách 1 phân tử nước tạo thành 1 phân tử đietyl *ete*. (Thực chất đây là phản ứng thế nhóm OH bằng OC_2H_5).



$$C_2H_5O{-}H + HO{-}C_2H_5 \xrightarrow[140^\circ C]{H_2SO_4\,đ} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + HOH$$

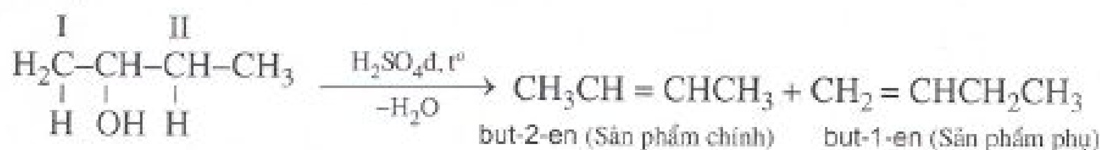
3. Phản ứng tách nước

Khi đun với H_2SO_4 đặc ở 170°C, cứ mỗi phân tử ancol tách 1 phân tử nước, tạo thành 1 phân tử *anken*.

Hướng của phản ứng tách nước nội phân tử tuân theo quy tắc *Zai-xép* :

Nhóm OH ưu tiên tách ra cùng với H ở nguyên tử C bậc cao hơn bên cạnh để tạo thành liên kết đôi C = C.

Thí dụ :



4. Phản ứng oxi hoá

- Ancol bậc I bị oxi hoá nhẹ thành anđehit.

$$R-CH_2-OH + CuO \xrightarrow{t^o} R-CH=O + Cu + H_2O$$
anđehit

- Ancol bậc II bị oxi hoá nhẹ thành xeton.

$$R-CH(OH)-R' + CuO \xrightarrow{t^o} R-C(=O)-R' + Cu + H_2O$$
xeton

- Ancol bậc III bị oxi hoá mạnh thì gãy mạch cacbon.

- Ancol cháy tạo thành CO_2, H_2O và toả nhiệt.

$$C_nH_{2n+1}OH + \frac{3n}{2}O_2 \xrightarrow{t^o} nCO_2 + (n+1)H_2O$$

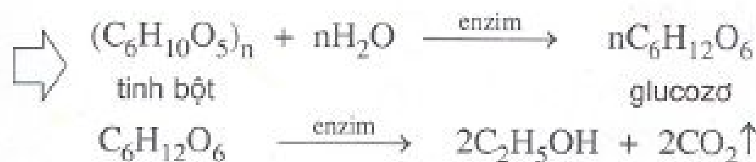
II – ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

a) Điều chế etanol trong công nghiệp

- Hiđrat hoá etilen xúc tác axit.

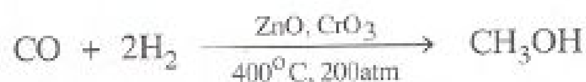
- Lên men tinh bột.



b) Điều chế metanol trong công nghiệp

Metanol được sản xuất từ metan theo hai cách sau :

• $CH_4 + H_2O \xrightarrow{t^o,\ xt} CO + 3H_2$



$CO + 2H_2 \xrightarrow[400^oC,\ 200atm]{ZnO,\ CrO_3} CH_3OH$

• $2CH_4 + O_2 \xrightarrow[200^oC,\ 100atm]{Cu} 2CH_3-OH$

2. Ứng dụng

a) Ứng dụng của etanol

Etanol là ancol được sử dụng nhiều nhất.

• Etanol được dùng làm nguyên liệu để sản xuất các hợp chất khác như đietyl ete, axit axetic, etyl axetat,...

• Một phần lớn etanol được dùng làm dung môi để pha chế vecni, dược phẩm, nước hoa,...

• Etanol còn được dùng làm nhiên liệu : dùng cho đèn cồn trong phòng thí nghiệm, dùng thay xăng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong.

• Để chế các loại rượu uống nói riêng hoặc các đồ uống có etanol nói chung, người ta chỉ dùng sản phẩm của quá trình lên men rượu các sản phẩm nông nghiệp như : gạo, ngô, sắn, lúa mạch, quả nho,... Trong một số trường hợp còn cần phải tinh chế loại bỏ các chất độc hại đối với cơ thể. Uống nhiều rượu rất có hại cho sức khoẻ.

b) Ứng dụng của metanol

• Ứng dụng chính của metanol là để sản xuất anđehit fomic (bằng cách oxi hoá nhẹ) và axit axetic (bằng phản ứng với CO). Ngoài ra còn được dùng để tổng hợp các hoá chất khác như metylamin, metyl clorua,...

• Metanol là chất rất độc, chỉ cần một lượng nhỏ vào cơ thể cũng có thể gây mù loà, lượng lớn hơn có thể gây tử vong.

BÀI TẬP

1. Trong phòng thí nghiệm, để tiêu huỷ các mẩu natri dư, trong các cách dưới đây, cách nào là đúng ?

A. Cho vào máng nước thải.

B. Cho vào dầu hoả.

C. Cho vào cồn ≥ 96° .

D. Cho vào dung dịch NaOH.

2. Hãy viết các phương trình hoá học của phản ứng và gọi tên các sản phẩm hữu cơ tạo thành trong các trường hợp sau :

a) Propan-2-ol tác dụng với H_2SO_4 đặc ở 140°C.

b) Metanol tác dụng với H_2SO_4 đặc tạo thành đimetyl sunfat.

c) Propan-2-ol tác dụng với HBr và H_2SO_4 đun nóng.

d) Ancol isoamylic tác dụng với H_2SO_4 đặc ở 180°C.

3. Trong công nghiệp, glixerol được điều chế như sau : Propen tác dụng với clo ở 450°C thu được 3-clopropen ; Cho 3-clopropen tác dụng với clo trong nước thu được 1,3-điclopropan-2-ol ; Thuỷ phân 1,3-điclopropan-2-ol bằng dung dịch xút thu được glixerol. Hãy viết các phương trình hoá học của phản ứng xảy ra.

4. Cho 16,6 g một hỗn hợp hai ancol kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng của metanol phản ứng với Na dư thì thu được 3,36 lít H_2 (đktc). Xác định công thức cấu tạo và thành phần % khối lượng của hai ancol trong hỗn hợp đó.

5. Một học sinh đề nghị sơ đồ sản xuất metanol và etanol đi từ các sản phẩm của công nghiệp dầu khí như sau :

a) Hãy chỉ ra những điểm bất hợp lí của các sơ đồ trên.

b) Hãy nêu sơ đồ đang được áp dụng trong công nghiệp và giải thích vì sao những sơ đồ đó là hợp lí.

6. Bằng phương pháp hoá học, hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau :

a) Butyl metyl ete, butan-1,4-điol và etylen glicol (etan-1,2-điol)

b) Xiclopentanol, pent-4-en-1-ol và glixerol.

7*. Trong tinh dầu bạc hà có mentol, tinh dầu hoa hồng có geraniol. Công thức thu gọn nhất của chúng cho ở bài khái niệm về tecpen.

a) Hãy viết công thức thu gọn, phân loại và gọi tên chúng theo danh pháp thay thế.

b) Viết phương trình hoá học của phản ứng khi cho tác dụng với Br_2 dư và với CuO đun nóng.

8. Biết rằng ở 20 °C, khối lượng riêng của etanol bằng 0,789 g/ml, của nước coi như bằng 1,0 g/ml, của dung dịch etanol 90% trong nước bằng 0,818 g/ml. Hỏi khi pha dung dịch etanol 90% thì thể tích dung dịch thu được bằng, lớn hay nhỏ hơn tổng thể tích của etanol và của nước đã dùng.

Bài 55

PHENOL

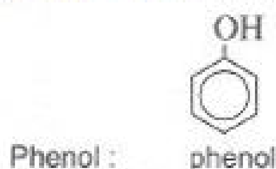
- Hiểu ảnh hưởng qua lại giữa các nhóm nguyên tử trong phân tử và tính chất hoá học của phenol.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của phenol.

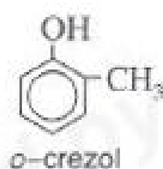
I - ĐỊNH NGHĨA, PHÂN LOẠI VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Định nghĩa

Phenol là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có chứa nhóm hiđroxyl (OH) liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon của vòng benzen.

Phenol cũng là tên riêng của hợp chất cấu tạo bởi nhóm phenyl liên kết với nhóm hiđroxyl (C_6H_5–OH), chất tiêu biểu cho các phenol. Nếu nhóm OH đính vào mạch nhánh của vòng thơm thì hợp chất đó không thuộc loại phenol mà thuộc loại ancol thơm. *Thí dụ* :



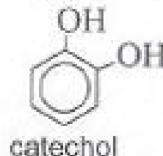


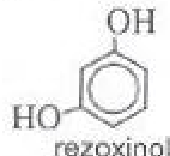
2. Phân loại

- Những phenol mà phân tử có chứa 1 nhóm OH *thì phenol* thuộc loại monophenol

Thí dụ : phenol, *o*-crezol, *m*-crezol, *p*-crezol,...

- Những phenol mà phân tử có chứa nhiều nhóm OH thì *phenol* thuộc loại poliphenol. *Thí dụ :*





3. Tính chất vật lí

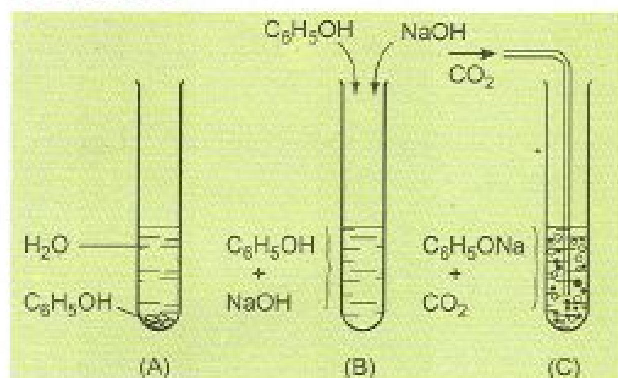
Phenol, C_6H_5–OH, là chất rắn không màu, tan ít trong nước lạnh, tan vô hạn ở 66°C, tan tốt trong etanol, ete và axeton,... Trong quá trình bảo quản, phenol thường bị chảy rữa và thẫm màu dần do hút ẩm và bị oxi hoá bởi oxi không khí.

Hình 8.6. Mô hình phân tử phenol

Phenol độc, khi tiếp xúc với da sẽ gây bỏng. Các phenol thường là chất rắn, có nhiệt độ sôi cao. Ở phenol cũng có liên kết hiđro liên phân tử tương tự như ở ancol.

II - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Tính axit



Ở ống nghiệm (A) có những hạt chất rắn là do phenol tan ít trong nước. Ở ống nghiệm (B) phenol tan hết là do đã tác dụng với NaOH tạo thành natri phenolat tan trong nước.

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Ở ống nghiệm (C), khi sục khí cacbonic vào dung dịch natri phenolat, phenol tách ra làm vẩn đục dung dịch :

$$C_6H_5-ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

Phenol có lực axit mạnh hơn ancol (không những phản ứng được với kim loại kiềm mà còn phản ứng được với NaOH), tuy nhiên nó vẫn chỉ là một axit rất yếu (bị axit cacbonic đẩy ra khỏi phenolat). Dung dịch phenol không làm đổi màu quỳ tím.

2. Phản ứng thế ở vòng thơm

Nhỏ nước brom vào dung dịch phenol, màu nước brom bị mất và xuất hiện ngay kết tủa trắng. Phản ứng này được dùng để nhận biết phenol.

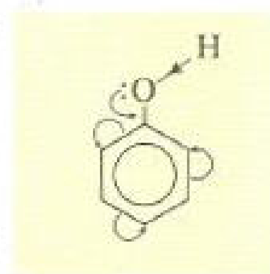
2,4,6-tribromphenol (kết tủa trắng)

Phản ứng thế vào nhân thơm ở phenol dễ hơn ở benzen (ở điều kiện êm dịu hơn, thế được đồng thời cả 3 nguyên tử H ở các vị trí *ortho* và *para*).

3. Ảnh hưởng qua lại giữa các nhóm nguyên tử trong phân tử phenol

Vì sao phenol có lực axit mạnh hơn ancol ? Vì sao phản ứng thế vào nhân thơm ở phenol dễ hơn ở benzen ? Đó là do ảnh hưởng qua lại giữa gốc phenyl và nhóm hiđroxyl như sau :

Cặp electron chưa tham gia liên kết của nguyên tử oxi do ở cách các electron π của vòng benzen chỉ một liên kết σ nên tham gia liên hợp với các electron π của vòng benzen làm cho mật độ electron dịch chuyển vào vòng benzen (mũi tên cong ở hình bên). Điều đó dẫn tới các hệ quả sau :



• Liên kết O–H trở nên phân cực hơn, làm cho nguyên tử H linh động hơn.

• Mật độ electron ở vòng benzen tăng lên, nhất là ở các vị trí *o* và *p*, làm cho phản ứng thế dễ dàng hơn so với benzen và đồng đẳng của nó.

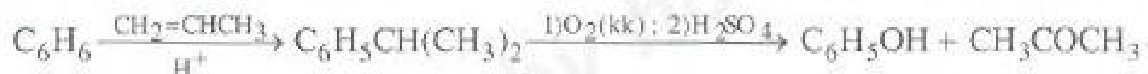
• Liên kết C–O trở nên bền vững hơn so với ở ancol, vì thế nhóm OH phenol không bị thế bởi gốc axit như nhóm OH ancol.

III - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

Trước kia người ta sản xuất phenol từ clobenzen (xem bài Dẫn xuất halogen).

Phương pháp chủ yếu điều chế phenol trong công nghiệp hiện nay là sản xuất đồng thời phenol và axeton theo sơ đồ phản ứng sau :



$$C_6H_6 \xrightarrow[H^+]{CH_2=CHCH_3} C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{1) O_2(kk)\,;\ 2) H_2SO_4} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

Ngoài ra, phenol còn được tách từ nhựa than đá (sản phẩm phụ của quá trình luyện than cốc).

2. Ứng dụng

• Phần lớn phenol được dùng để sản xuất poliphenolfomandehit (dùng làm chất dẻo, chất kết dính).

• Phenol được dùng để điều chế dược phẩm, phẩm nhuộm, thuốc nổ (2,4,6–trinitrophenol), chất kích thích sinh trưởng thực vật, chất diệt cỏ 2,4–D (axit 2,4–diclophenoxiaxetic), chất diệt nấm mốc (nitrophenol), chất trừ sâu bọ,...

BÀI TẬP

1. Khi thay nguyên tử H của hiđrocacbon bằng nhóm OH thì được *dẫn xuất hiđroxi*. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi định nghĩa sau :

a) Phenol là dẫn xuất hiđroxi của hiđrocacbon thơm. [ ]

b) Phenol là dẫn xuất hiđroxi mà nhóm OH đính với C của vòng thơm. [ ]

c) Ancol thơm là dẫn xuất hiđroxi của hiđrocacbon thơm. [ ]

d) Ancol thơm là đồng đẳng của phenol. [ ]

2. Hãy viết công thức cấu tạo các đồng phân có công thức phân tử C_7H_8O chứa vòng benzen. Gọi tên và phân loại chúng theo nhóm chức.

3. Hãy đưa ra các bằng chứng thực nghiệm (viết phương trình hoá học của phản ứng) để chứng tỏ rằng :

a) Phenol có lực axit mạnh hơn etanol. Giải thích.

b) Phản ứng thế ở vòng benzen của phenol dễ hơn của nitrobenzen. Giải thích.

4. Cho phenol tác dụng với hiđro có xúc tác Ni và đun nóng thì thu được xiclohexanol. Viết phương trình hoá học của phản ứng và đề nghị phương pháp tách lấy xiclohexanol và thu hồi phenol còn dư (dựa vào tính chất vật lí và hoá học).

5. Hãy nhận biết các chất trong các nhóm sau đây dựa vào tính chất vật lí và hoá học của chúng :

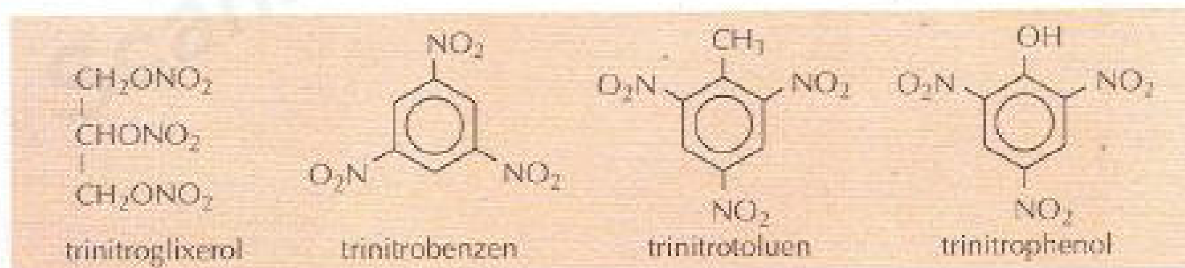
a) Phenol, etanol và xiclohexanol.

b) *p*-Crezol, glixerol và benzyl clorua.

6. Cho từ từ nước brom vào một hỗn hợp gồm phenol và stiren đến khi ngừng mất màu thì hết 300,0 g dung dịch nước brom nồng độ 3,2%. Để trung hoà hỗn hợp thu được cần dùng 14,4 ml dung dịch NaOH 10% (D = 1,11 g/cm^3). Hãy tính thành phần phần trăm của hỗn hợp ban đầu.

THUỐC NỔ

Từ cổ xưa, con người đã biết dùng các muối nitrat (kali, natri,...) để chế thuốc nổ đen. Có lẽ thực tế đó đã gợi ý cho các nhà hoá học rằng những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm NO_3 hoặc NO_2 có thể có tính chất cháy nổ ? Thật vậy, người ta nhận thấy rằng các chất hữu cơ mà trong phân tử chứa nhiều nhóm nitro thì đều là những chất nổ mạnh, thí dụ :



Là một kĩ sư hoá học, do kinh doanh việc sản xuất thuốc nổ trinitroglixerol, A. Nô-ben (A. Nobel) đã trở thành một triệu phú. Sau một vụ nổ bất ngờ, xưởng sản xuất trinitroglixerol của ông chỉ còn là một cái hố sâu thẳm. Em trai Nô-ben, các kĩ sư và công nhân làm việc trong xưởng đều tử nạn. "Thuốc nổ chiến tranh là tai hoạ cho con người", ngẫm vậy nên trước khi mất, Nô-ben đã viết di chúc giành gia tài của mình dùng làm giải thưởng cho những công trình khoa học vì hoà bình và hạnh phúc của nhân loại.

Đó là nguồn gốc của Giải thưởng Nô-ben, một giải hằng năm được trao tặng cho những công trình xuất sắc có ý nghĩa và giá trị to lớn trong các lĩnh vực khoa học, văn học và hoà bình.

Bài **56**

LUYỆN TẬP
Ancol, phenol

- Hiểu mối liên quan giữa cấu trúc và tính chất đặc trưng của ancol, phenol.
- Rèn luyện kĩ năng tổng kết so sánh các loại chất hữu cơ.

I – KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

	Ancol	Phenol
Cấu trúc	$R-\overset{\delta-}{O}-H^{\delta+}$	$C_6H_5-\ddot{O}\rightarrow H$
Tính chất hoá học	$ROH + Na \xrightarrow[-H_2]{} RONa$ $R-OH + NaOH \not\longrightarrow$	$C_6H_5OH + Na \xrightarrow[-H_2]{} C_6H_5ONa$ $C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$
	$ROH + HA \longrightarrow R{-}A + H_2O$ $ROH \xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4\ đ} ROR$ $ROH \xrightarrow[170^oC]{H_2SO_4\ đ} Anken$	$C_6H_5OH + HCl \not\longrightarrow$ $C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow 3HBr + 2,4,6-Br_3C_6H_2OH\downarrow$
Điều chế	- Hiđrat hoá anken - Thế X thành OH : $R{-}X \xrightarrow[t^o]{NaOH,\ H_2O} ROH$	$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{1)\ O_2;\ 2)\ H_2SO_4} C_6H_5OH$
Ứng dụng	Nguyên liệu để sản xuất anđehit, axit, este, chất dẻo, dung môi, nhiên liệu, đồ uống, dược phẩm	Dùng để sản xuất chất dẻo, thuốc nổ, dược phẩm, phẩm nhuộm, thuốc trừ dịch hại

II – BÀI TẬP

1. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc chữ S (sai) vào các dấu [ ] ở mỗi câu sau :

a) Ancol là hợp chất chứa nhóm OH liên kết trực tiếp với nguyên tử C lai hoá sp^3. [ ]

b) Phenol là hợp chất chứa nhóm OH liên kết trực tiếp với nguyên tử C lai hoá sp^2. [ ]

c) Phân tử ancol không được chứa vòng benzen. [ ]

d) Liên kết C–O ở ancol bền hơn liên kết C–O ở phenol. [ ]

e) Liên kết O–H ở ancol phân cực hơn liên kết O–H ở phenol. [ ]

2. Hãy so sánh ancol với phenol về đặc điểm cấu tạo, tính chất hoá học đặc trưng và nêu nguyên nhân dẫn đến sự khác nhau giữa chúng.

3. Hoàn thành các phương trình hoá học của phản ứng sau, vẽ rõ vòng benzen :

a) *o*–$BrC_6H_4CH_2Br$ + NaOH (dd) → ;   b) *p*–$HOCH_2C_6H_4OH$ + HBr →

c) *m*–$HOCH_2C_6H_4OH$ + NaOH (dd) → ;   d) *p*–$CH_3C_6H_4OH$ + Br_2 (dd) →

4. Hiện nay, trong công nghiệp người ta điều chế etanol và phenol như thế nào ? Viết sơ đồ phản ứng.

5. Đốt cháy hoàn toàn một hỗn hợp gồm hai ancol kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng của metanol, người ta thu được 3,584 lít CO_2 (đktc) và 3,96 g H_2O.

a) Xác định công thức phân tử của hai ancol và thành phần phần trăm của chúng trong hỗn hợp.

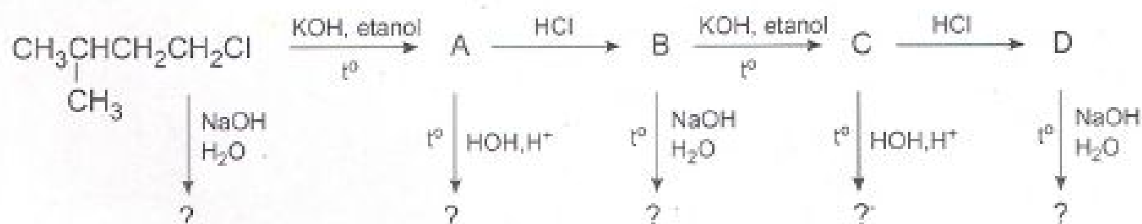
b) Hai ancol này có thể có công thức cấu tạo như thế nào ?

6*. Hãy viết các phương trình hoá học của phản ứng để thực hiện các chuyển hoá sau :

a) $CH_3CH_2CH_2Br$ thành $CH_3CHBrCH_3$;

b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ thành $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$.

7*. Hãy hoàn chỉnh sơ đồ phản ứng sau (các chữ cái và dấu hỏi chỉ các sản phẩm chính) :



THỰC HÀNH
Tính chất của một vài dẫn xuất halogen, ancol và phenol

- Thực nghiệm về tính chất vật lí và hoá học của một vài dẫn xuất halogen, ancol và phenol.
- Biết thận trọng khi tiến hành thí nghiệm với các chất cháy, nổ, độc.

I - NỘI DUNG THÍ NGHIỆM VÀ CÁCH TIẾN HÀNH

Thí nghiệm 1 : Thuỷ phân dẫn xuất halogen

Thêm 2 ml nước cất vào ống nghiệm chứa 0,5 ml 1,2-đicloetan hoặc clorofom. Cho tiếp 1 ml dung dịch NaOH 20% vào ống nghiệm. Đun sôi. Gạn lấy lớp nước, axit hoá bằng HNO_3 rồi thử bằng dung dịch $AgNO_3$. Quan sát hiện tượng xảy ra.

Thí nghiệm 2 : Tác dụng của glixerol với đồng(II) hiđroxit

Cho vào 2 ống nghiệm, mỗi ống 3 giọt dung dịch $CuSO_4$ 5% và 2 ml dung dịch NaOH 10%. Lắc nhẹ. Nhỏ tiếp vào ống thứ nhất 5 giọt glixerol, vào ống thứ hai 5 giọt etanol rồi lắc nhẹ. Quan sát sự biến đổi của kết tủa và màu của dung dịch. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch axit clohiđric vào cả hai ống nghiệm và quan sát hiện tượng xảy ra.

Thí nghiệm 3 : Tác dụng của phenol với brom

Nhỏ từ từ từng giọt nước brom vào ống nghiệm chứa dung dịch phenol. Quan sát hiện tượng xảy ra và viết phương trình hoá học của phản ứng.

Thí nghiệm 4 : Phân biệt etanol, glixerol và phenol

Phân biệt ba dung dịch etanol, glixerol và phenol chứa trong ba lọ không nhãn.

II - VIẾT TƯỜNG TRÌNH

Chương 9 ANĐEHIT – XETON AXIT CACBOXYLIC

- Đặc điểm cấu tạo của nhóm cacbonyl và nhóm cacboxyl.
- Phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl.
- Phản ứng oxi hoá anđehit và xeton.
- Tính axit và phản ứng este hoá của axit cacboxylic.
- Phương pháp điều chế và ứng dụng của anđehit và axit cacboxylic.

Bộ dụng cụ tổng hợp hữu cơ

Hoa, quả, thực vật thường có chứa các hợp chất thuộc loại anđehit, xeton và axit cacboxylic.

Bài 58

ANĐEHIT VÀ XETON

- Biết định nghĩa, cấu trúc, phân loại, danh pháp của anđehit và xeton.
- Biết tính chất vật lí và hiểu tính chất hoá học của anđehit và xeton.
- Biết phương pháp điều chế, ứng dụng của fomanđehit, axetanđehit và axeton.

I - ĐỊNH NGHĨA, CẤU TRÚC, PHÂN LOẠI, DANH PHÁP VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Định nghĩa và cấu trúc

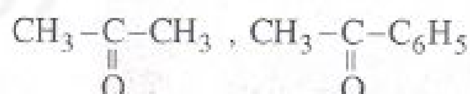
a) Định nghĩa

• Anđehit là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm CH=O liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon hoặc nguyên tử hiđro.

Nhóm –CH=O là nhóm chức của anđehit, nó được gọi là nhóm cacbanđehit.

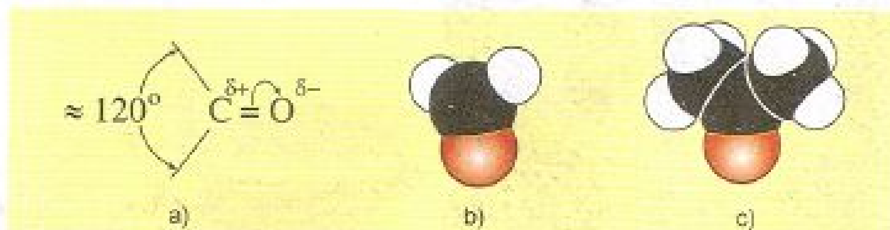
Thí dụ : HCH=O (fomanđehit), $CH_3CH=O$ (axetanđehit),...

• Xeton là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm >C=O liên kết trực tiếp với hai nguyên tử cacbon. *Thí dụ :*



b) Cấu trúc của nhóm cacbonyl

• Nhóm >C = O được gọi là nhóm cacbonyl.



Hình 9.1. Cấu trúc của nhóm cacbonyl (a) ; Mô hình phân tử anđehit fomic (b) và axeton (c)

Nguyên tử C mang liên kết đôi ở trạng thái lai hoá sp^2.

Liên kết đôi C=O gồm một liên kết σ bền và một liên kết π kém bền. Góc giữa các liên kết ở nhóm >C=O giống với góc giữa các liên kết >C=C< tức là ≈ 120°. Trong khi liên kết C=C hầu như không phân cực, thì liên kết >C=O bị phân cực mạnh : nguyên tử O mang một phần điện tích âm, δ^-, nguyên tử C mang một

phần điện tích dương, δ^+. Chính vì vậy các phản ứng của nhóm >C=O có những điểm giống và những điểm khác biệt so với nhóm >C=C<.

2. Phân loại

Dựa theo cấu tạo của gốc hiđrocacbon, người ta phân chia anđehit và xeton thành ba loại : no, không no và thơm. *Thí dụ* : $CH_3-CH=O$ thuộc loại anđehit no, $CH_2=CH-CH=O$ thuộc loại anđehit không no, $C_6H_5CH=O$ thuộc loại anđehit thơm, $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ thuộc loại xeton no, $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$ thuộc loại xeton thơm,...

3. Danh pháp

• Anđehit : Theo IUPAC, tên thay thế của anđehit gồm tên của hiđrocacbon theo mạch chính ghép với đuôi **al**, mạch chính chứa nhóm –CH=O, đánh số 1 từ nhóm đó. Một số anđehit đơn giản hay được gọi theo tên thông thường có nguồn gốc lịch sử. *Thí dụ :*

Anđehit	Tên thay thế	Tên thông thường	
$HCH=O$	metanal	fomanđehit	(anđehit fomic)
$CH_3CH=O$	etanal	axetanđehit	(anđehit axetic)
$CH_3CH_2CH=O$	propanal	propionanđehit	(anđehit propionic)
$(CH_3)_2CHCH_2CH=O$	3-metylbutanal	isovaleranđehit	(anđehit isovaleric)
$CH_3CH=CHCH=O$	but-2-en-1-al	crotonanđehit	(anđehit crotonic)

• Xeton : Theo IUPAC, tên thay thế của xeton gồm tên của hiđrocacbon tương ứng ghép với đuôi **on**, mạch chính chứa nhóm >C=O, đánh số 1 từ đầu gần nhóm đó. Tên gốc – chức của xeton gồm tên hai gốc hiđrocacbon đính với nhóm >C=O và từ *xeton*. *Thí dụ :*

	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH_2$
Tên thay thế :	propan-2-on	butan-2-on	but-3-en-2-on
Tên gốc - chức :	đimetyl xeton	etyl metyl xeton	metyl vinyl xeton

• Anđehit thơm đầu dãy, $C_6H_5CH=O$ được gọi là benzanđehit (anđehit benzoic).

• Xeton thơm đầu dãy $C_6H_5COCH_3$ được gọi là axetophenon (metyl phenyl xeton).

4. Tính chất vật lí

Fomanđehit (t_s : –19°C) và axetanđehit (t_s : 21°C) là những chất khí không màu, mùi xốc, tan rất tốt trong nước và trong các dung môi hữu cơ.

Axeton là chất lỏng dễ bay hơi (t_s : 57°C), tan vô hạn trong nước và hoà tan được nhiều chất hữu cơ khác.

So với hiđrocacbon có cùng số nguyên tử C trong phân tử, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của anđehit và xeton cao hơn. Nhưng so với ancol có cùng số nguyên tử C thì lại thấp hơn.

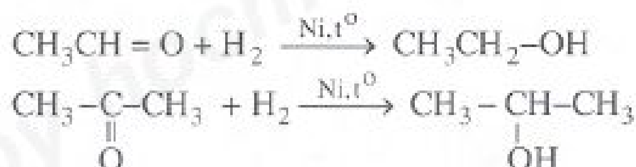
Mỗi anđehit hoặc xeton thường có mùi riêng biệt, chẳng hạn xitral có mùi sả, axeton có mùi thơm nhẹ, menton có mùi bạc hà, anđehit xinamic có mùi quế,...

II – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng cộng

a) Phản ứng cộng hiđro (phản ứng khử)

Khi có xúc tác Ni đun nóng, anđehit cộng với hiđro tạo ra ancol bậc I, xeton cộng với hiđro tạo thành ancol bậc II.



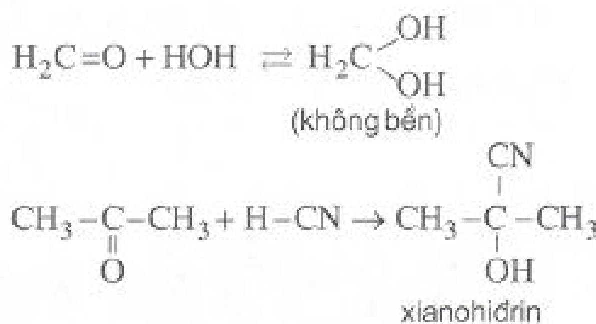
$$CH_3CH=O + H_2 \xrightarrow{Ni,t^o} CH_3CH_2-OH$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni,t^o} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

b) Phản ứng cộng nước, cộng hiđro xianua

• Liên kết đôi C=O ở fomanđehit có phản ứng cộng nước nhưng sản phẩm tạo ra có hai nhóm OH cùng đính vào một nguyên tử C nên không bền, không tách ra khỏi dung dịch được.

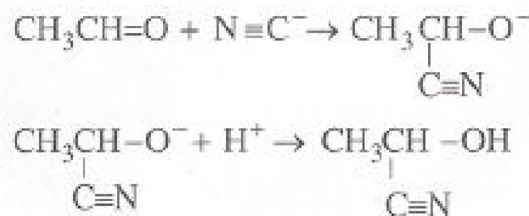
• *Hiđro xianua* cộng vào nhóm cacbonyl tạo thành sản phẩm bền gọi là xianohiđrin.



$$H_2C=O + HOH \rightleftarrows H_2C(OH)_2 \quad \text{(không bền)}$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H-CN \rightarrow CH_3-\overset{\overset{CN}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_3 \quad \text{xianohiđrin}$$

Phản ứng cộng hiđro xianua vào nhóm cacbonyl xảy ra qua hai giai đoạn, anion $N\equiv C^-$ phản ứng ở giai đoạn đầu, ion H^+ phản ứng ở giai đoạn sau.



$$CH_3CH=O + N\equiv C^- \rightarrow CH_3\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}-O^-$$

$$CH_3\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}-O^- + H^+ \rightarrow CH_3\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}-OH$$

2. Phản ứng oxi hoá

a) Tác dụng với brom và kali pemanganat

• Thí nghiệm :

– Nhỏ nước brom vào dung dịch axetanđehit, màu của nước brom bị mất.

– Nhỏ nước brom vào dung dịch axeton, màu của nước brom không bị mất.

– Nhỏ dung dịch kali pemanganat vào dung dịch axetanđehit, màu tím bị mất.

– Nhỏ dung dịch kali pemanganat vào dung dịch axeton, màu tím không bị mất.

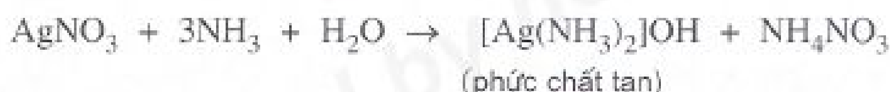
• Giải thích : Xeton khó bị oxi hoá. Anđehit rất dễ bị oxi hoá, nó làm mất màu nước brom, dung dịch kali pemanganat và bị oxi hoá thành axit cacboxylic, thí dụ :

$$RCH=O + Br_2 + H_2O \rightarrow RCOOH + 2HBr$$

b) Tác dụng với ion bạc trong dung dịch amoniac

• Thí nghiệm : Cho dung dịch amoniac vào ống nghiệm đựng dung dịch bạc nitrat đến khi kết tủa sinh ra bị hoà tan hoàn toàn, thêm vào đó dung dịch axetanđehit rồi đun nóng thì thấy trên thành ống nghiệm xuất hiện lớp bạc sáng như gương, vì thế gọi là phản ứng tráng bạc.

• Giải thích : Amoniac tạo với Ag^+ phức chất tan trong nước. Anđehit khử được Ag^+ ở phức chất đó thành Ag kim loại :



$$AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{(phức chất tan)}}{[Ag(NH_3)_2]OH} + NH_4NO_3$$

$$R-CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R-COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

Phản ứng tráng bạc được ứng dụng để nhận biết anđehit và để tráng gương, tráng ruột phích.

3. Phản ứng ở gốc hiđrocacbon

Nguyên tử hiđro ở bên cạnh nhóm cacbonyl dễ tham gia phản ứng. *Thí dụ :*

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CH_3COOH} CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2Br + HBr$$

III – ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

a) Từ ancol

• Phương pháp chung để điều chế anđehit và xeton là oxi hoá nhẹ ancol bậc I, bậc II tương ứng bằng CuO (xem bài 54).

• Fomanđehit được điều chế trong công nghiệp bằng cách oxi hoá metanol nhờ oxi không khí ở 600 – 700°C với xúc tác là Cu hoặc Ag :

$$2CH_3-OH + O_2 \xrightarrow{Ag,\ 600^oC} 2HCH=O + 2H_2O$$

b) Từ hiđrocacbon

Các anđehit và xeton thông dụng thường được sản xuất từ hiđrocacbon là sản phẩm của quá trình chế biến dầu mỏ.

• Oxi hoá không hoàn toàn metan là phương pháp mới sản xuất fomanđehit :

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{xt,\ t^o} HCH=O + H_2O$$

• Oxi hoá etilen là phương pháp hiện đại sản xuất axetanđehit :

$$2CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2,\ CuCl_2} 2CH_3CH=O$$

• Oxi hoá cumen rồi chế hoá với axit sunfuric thu được axeton cùng với phenol :

$$(CH_3)_2CH-C_6H_5 \xrightarrow{1)\ O_2} \text{tiểu phân trung gian} \xrightarrow{2)\ H_2SO_4\ 20\%} CH_3-CO-CH_3 + C_6H_5-OH$$

2. Ứng dụng

a) Fomanđehit

Fomanđehit được dùng chủ yếu để sản xuất poliphenolfomanđehit (làm chất dẻo) và còn được dùng trong tổng hợp phẩm nhuộm, dược phẩm.

Dung dịch 37-40% fomanđehit trong nước gọi là fomalin (còn gọi là fomon) được dùng để ngâm xác động vật, thuộc da, tẩy uế, diệt trùng,...

b) Axetanđehit

Axetanđehit chủ yếu được dùng để sản xuất axit axetic.

c) Axeton

Axeton có khả năng hoà tan tốt nhiều chất hữu cơ và cũng dễ dàng được giải phóng ra khỏi các dung dịch đó (do nhiệt độ sôi thấp) nên được dùng làm dung môi trong sản xuất nhiều loại hoá chất, kể cả một số polime.

Axeton còn dùng làm chất đầu để tổng hợp ra nhiều chất hữu cơ quan trọng khác như clorofom, iođofom, bisphenol-A,...

BÀI TẬP

1. Hãy điền các cụm từ hoặc kí hiệu dưới đây vào chỗ trống trong câu sau sao cho phù hợp :
"Liên kết đôi C=O gồm ...(1)... và ...(2)..., C và O đều ở trạng thái ...(3)..., O có ...(4)..., lớn hơn nên hút ...(5)... về phía mình làm cho ...(6)... trở thành ...(7)... : O mang điện tích ...(8)..., C mang điện tích ...(9)..."

A : liên kết ; B : electron ; C : liên kết σ ; D : phân cực ; E : liên kết π ; G : δ^+ ; H : độ âm điện ; I : δ^- ; K : lai hoá sp^2.

2. Hãy lập công thức chung cho dãy đồng đẳng của anđehit fomic và cho dãy đồng đẳng của axeton.

3. Gọi tên thay thế và tên thông thường (nếu có) các anđehit và xeton sau :

a) CH_3CHO b) $CH_3CH(Cl)CHO$ c) $(CH_3)_2CHCHO$

d) $CH_2{=}CH{-}CHO$ e) *trans*–$CH_3CH{=}CHCHO$ g) $CH_3COC_2H_5$

h) *p*–$CH_3C_6H_4CHO$ i) Cl_3CCHO k) $CH_2{=}CHCO\ CH_3$

4. Viết công thức cấu tạo các hợp chất sau :

a) Fomanđehit b) Benzanđehit

c) Axeton d) 2–Metylbutanal

e) But–2–en–1–al g) Axetophenon

h) Etyl vinyl xeton i) 3–Phenylprop–2–en–1–al (có trong tinh dầu quế)

5. a) Công thức phân tử $C_nH_{2n}O$ có thể thuộc những loại hợp chất nào ? Cho thí dụ đối với C_3H_6O.

b) Viết công thức cấu tạo các anđehit và xeton đồng phân có công thức phân tử $C_5H_{10}O$.

6. Hãy giải thích vì sao :

a) Các chất sau đây có phân tử khối xấp xỉ nhau nhưng lại có điểm sôi khác nhau nhiều : propan–2–ol (82°C), propanal (49°C) và 2–metylpropen (–7°C).

b) Anđehit fomic (M = 30,0 g/mol) tan trong nước tốt hơn so với etan (M = 30,0 g/mol).

7. Hãy nêu dẫn chứng (có viết phương trình hoá học của phản ứng) chứng tỏ :

a) Anđehit và xeton đều là những hợp chất không no.

b) Anđehit dễ bị oxi hoá, còn xeton thì khó bị oxi hoá.

c) Fomanđehit có phản ứng cộng HOH

8. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

a) Anđehit là chất khử yếu hơn xeton. [ ]

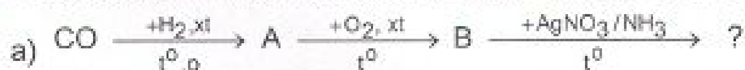
b) Anđehit no không tham gia phản ứng cộng. [ ]

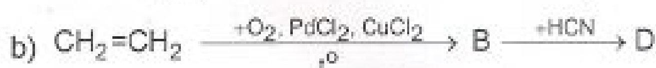
c) Anđehit no là hợp chất mà nhóm –CH=O đính với gốc hiđrocacbon no hoặc H. [ ]

d) Công thức phân tử chung của các anđehit no là $C_nH_{2n}O$. [ ]

e) Anđehit không phản ứng với nước. [ ]

9. Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra theo các sơ đồ sau :





10*. Oxi hoá 4,60 g hỗn hợp chứa cùng số mol của hai ancol đơn chức thành anđehit thì dùng hết 7,95 g CuO. Cho toàn bộ lượng anđehit thu được phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac thì thu được 32,4 g bạc. Hãy xác định công thức cấu tạo của hai ancol đó, biết rằng các phản ứng đều xảy ra hoàn toàn.

LIÊN KẾT ĐÔI C=O CÓ PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP KHÔNG ?

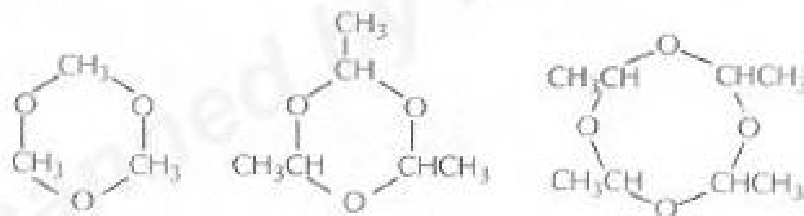
Trùng hợp là một phản ứng đặc trưng của liên kết C = C anken. Liệu liên kết C = O ở anđehit và xeton có phản ứng trùng hợp không ?

Chỉ có fomanđehit, axetanđehit và axeton là có phản ứng tương tự phản ứng trùng hợp.

Ở các lọ đựng fomalin (dung dịch 40% fomanđehit), sau một thời gian bảo quản thường thấy xuất hiện một lớp bột màu trắng lắng xuống đáy bình. Đó chính là sản phẩm tự trùng hợp của fomanđehit, polioximetylen, hay còn gọi là parafom :

$$nCH_2=O \xrightarrow{H_2O} \ldots -CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-\ldots \rightarrow \left[CH_2O \right]_n \text{ với } n = 10 - 100$$

Ở trạng thái khí, fomanđehit cũng bị trime hoá thành trioximetylen. Axetanđehit khi có xúc tác axit bị trime hoá thành paranđehit hoặc tetrame hoá thành metanđehit.



trioximetylen (chất lỏng) paranđehit (chất lỏng) metanđehit (chất rắn)

Các polime và oligome kể trên khi bị đun nóng với nước có mặt axit hay kiềm đều bị phân huỷ trả lại phân tử anđehit ban đầu. Vì thế axetanđehit (nhiệt độ sôi là 21°C) được bảo quản và vận chuyển dưới dạng paranđehit (nhiệt độ sôi là 124°C).

Metanđehit cháy toả nhiệt mạnh như cồn, vì vậy được gọi là "cồn khô". Trước kia, cồn khô được sử dụng làm chất đốt rất thuận lợi cho các đoàn thám hiểm, các thợ săn,... hoạt động ở vùng Bắc Cực hoặc ở những ngọn núi quanh năm băng tuyết bao phủ.

Ngày nay, người ta dùng những chất đặc hiệu để làm cho etanol hoá rắn ngay ở nhiệt độ thường và cũng gọi là cồn khô. Cồn khô được dùng để đun nấu ngay trên các bàn tiệc vì nó an toàn hơn so với các bếp ga nhỏ.

Bài 59

LUYỆN TẬP
Anđehit và xeton

- Nắm vững sự giống nhau và khác nhau về cấu trúc và tính chất hoá học của anđehit và xeton.
- Vận dụng để giải các bài tập nhận biết, so sánh và điều chế anđehit và xeton.

I – KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG

	Anđehit	Xeton
Cấu trúc	$R(H)\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ (R, H liên kết với C)	$R'(R)\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ (R', R liên kết với C)
Liên kết hiđro	Ở dạng nguyên chất không có liên kết hiđro. Ở dung dịch, có liên kết hiđro với nước : H(R)C=O···H–O–H···	Ở dạng nguyên chất không có liên kết hiđro. Ở dung dịch, có liên kết hiđro với nước : R(R')C=O···H–O–H···
Tính chất vật lí	Ở điều kiện thường anđehit C_1 và C_2 là chất khí, các anđehit khác là chất lỏng hoặc rắn, có t_s cao hơn hiđrocacbon nhưng thấp hơn ancol tương ứng. Anđehit C_1 và C_2 tan tốt trong nước. Các anđehit đều có mùi riêng biệt.	Ở điều kiện thường, các xeton là chất lỏng hoặc rắn, có t_s cao hơn hiđrocacbon nhưng thấp hơn ancol tương ứng. Axeton tan vô hạn trong nước, khi số C trong phân tử tăng lên thì độ tan trong nước giảm dần.
Tính chất hoá học	$RCH{=}O + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t^o} RCH_2OH$ $RCH{=}O + HCN \rightarrow RCH(OH)CN$ $RCH{=}O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 2Ag\downarrow + RCOONH_4 + 3NH_3 + H_2O$ $RCH{=}O + Br_2 + H_2O \rightarrow R\text{-}COOH + 2HBr$	$R'COR + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t^o} R'CH(OH)R$ $R'COR + HCN \rightarrow R'C(CN)(OH)R$ Không có phản ứng tráng bạc. $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + Br_2 \xrightarrow[-HBr]{CH_3COOH} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2Br$
Điều chế	$RCH_2OH \xrightarrow{CuO,\ t^o} RCH{=}O$ $2CH_3OH + O_2 \xrightarrow{xt,\ t^o} 2HCH{=}O + 2H_2O$	$R'CH(OH)R \xrightarrow{CuO,\ t^o} R'COR$ $C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5OH + CH_3COCH_3$
Ứng dụng	Fomanđehit dùng để sản xuất chất dẻo, dược phẩm, nông dược, chất bảo quản, tẩy uế, ... Axetanđehit dùng để sản xuất axit axetic, dược phẩm,...	Axeton dùng cho sản xuất chất dẻo, dược phẩm, nông dược, làm dung môi. Một số xeton khác dùng trong sản xuất nước hoa.

II - BÀI TẬP

1. Hãy nêu đặc điểm cấu trúc của nhóm cacbonyl, và nhận xét về sự khác nhau giữa nhóm chức anđehit và nhóm chức xeton.

2. Hãy so sánh nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và độ tan trong nước của anđehit, xeton với ancol tương ứng. Giải thích nguyên nhân dẫn tới sự khác nhau giữa chúng.

3. a) Hãy nêu những phản ứng ở nhóm chức của anđehit và của xeton, cho thí dụ minh hoạ.

b) Hãy nêu các phản ứng có thể dùng để phân biệt anđehit và xeton, cho thí dụ minh họa.

4. a) Hãy nêu phương pháp chung điều chế anđehit và xeton.

b) Hãy viết phương trình hoá học của phản ứng điều chế anđehit fomic, anđehit axetic và axeton trong công nghiệp hiện nay.

c) Fomon hay fomalin là gì, chúng được sử dụng để làm gì ?

5. Dùng phương pháp hoá học hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau, viết phương trình hoá học các phản ứng xảy ra :

a) Fomalin, axeton, xiclohexen, glixerol.

b) Ancol benzylic, benzen, benzanđehit.

6. Từ quả cây hồi người ta tách được 4-metoxibenzanđehit, từ quả cây hồi hoang tách được *p*-isopropylbenzanđehit, từ quả cây vanilla tách được 4-hiđroxi-3 metoxibenzanđehit (vanilin, dùng làm chất thơm cho bánh kẹo). Cho biết nhóm metoxi là CH_3O-

a) Hãy viết công thức cấu tạo của các anđehit nêu trên và nói ngay (π + v) của chúng mà không cần dùng công thức tính toán.

b) Trong ba chất trên chất nào tan trong nước nhiều hơn, chất nào có nhiệt độ sôi cao nhất, vì sao ?

7. Khi nung nóng butan với xúc tác người ta thu được 3 anken đều có công thức phân tử C_4H_8. Cho 3 anken đó phản ứng với H_2O, ở nhiệt độ cao, có xúc tác axit, rồi oxi hoá các ancol thu được bằng CuO ở nhiệt độ cao thì thu được hỗn hợp các đồng phân có công thức phân tử C_4H_8O.

a) Hãy viết sơ đồ phản ứng biểu diễn quá trình nêu trên.

b) Hãy chỉ rõ sản phẩm chính, phụ ở mỗi phản ứng đã cho.

8*. Cho canxi cacbua phản ứng với nước rồi dẫn khí sinh ra sục qua dung dịch gồm $HgSO_4$, H_2SO_4, H_2O ở 80°C thì thu được hỗn hợp A gồm hai chất khí. Để xác định hiệu suất phản ứng người ta cho 2,02 g hỗn hợp A phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac dư, thì thu được 11,04 g hỗn hợp rắn B.

a) Hãy viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra.

b) Tính hiệu suất phản ứng cộng nước vào axetilen trong trường hợp đã nêu.

9*. Trong quá trình bảo quản, fomalin bị đục dần, sau đó lắng xuống đáy bình thành lớp bột màu trắng. Phân tích chất bột màu trắng đó thấy C chiếm 39,95 %, H chiếm 6,67 %. Đun chất bột màu trắng đó với nước có thêm vài giọt axit thì thu được một dung dịch có phản ứng tráng bạc. Hãy xác định công thức của chất bột màu trắng và giải thích những hiện tượng nêu trên.

10. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

a) Anđehit axetic được sản xuất chủ yếu từ axetilen [ ]

b) Axeton được sản xuất chủ yếu bằng cách oxi hoá propan-2-ol [ ]

c) Fomanđehit thường được bán dưới dạng khí hoá lỏng [ ]

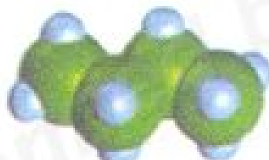
d) Người ta lau sạch sơn màu trên móng tay bằng axeton [ ]

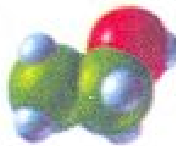
11. Hãy ghép các tên anđehit hoặc xeton cho ở cột bên phải vào các câu cho ở cột bên trái :

a) Mùi sả trong dầu gội đầu là của	A. anđehit xinamic
b) Mùi thơm đặc trưng của kẹo bạc hà là của	B. xitral
c) Mùi thơm của quế là của	C. menton
	D. vanilin

12. Hãy viết công thức cấu tạo của các chất chứa C, H và O mà mô hình của chúng cho dưới đây :

a)


b)


c)

d)

AXIT CACBOXYLIC : CẤU TRÚC, DANH PHÁP VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÍ

- Biết định nghĩa, phân loại và danh pháp của axit cacboxylic.
- Hiểu mối liên quan giữa cấu trúc của nhóm cacboxyl và liên kết hiđro ở axit cacboxylic với tính chất vật lí của chúng.

I - ĐỊNH NGHĨA, PHÂN LOẠI, DANH PHÁP

1. Định nghĩa

Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm cacboxyl (–COOH) liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon hoặc nguyên tử hiđro.

Nhóm $-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$ được gọi là nhóm cacboxyl, viết gọn là –COOH.

2. Phân loại

- Nếu nhóm cacboxyl liên kết trực tiếp với nguyên tử hiđro hoặc gốc ankyl thì tạo thành dãy axit no, mạch hở, đơn chức, công thức chung là $C_nH_{2n+1}COOH$, gọi là dãy đồng đẳng của axit fomic (HCOOH), *thí dụ :* CH_3COOH (axit axetic), CH_3CH_2COOH (axit propionic),...
- Nếu gốc hiđrocacbon trong phân tử axit có chứa liên kết đôi, liên kết ba thì gọi là axit không no, *thí dụ :* $CH_2 = CHCOOH$, $CH \equiv C{-}COOH$,...
- Nếu gốc hiđrocacbon là vòng thơm thì gọi là axit thơm, *thí dụ :* $C_6H_5{-}COOH$ (axit benzoic),...
- Nếu trong phân tử có nhiều nhóm cacboxyl (–COOH) thì gọi là axit đa chức *thí dụ :* HOOC–COOH (axit oxalic), $HOOCCH_2COOH$ (axit malonic),...

3. Danh pháp

Theo IUPAC, tên của axit cacboxylic mạch hở chứa không quá 2 nhóm cacboxyl được cấu tạo bằng cách đặt từ *axit* trước tên của hiđrocacbon tương ứng theo mạch chính (mạch chính bắt đầu từ nguyên tử C của nhóm –COOH) rồi thêm vào đó đuôi oic (bảng 9.1).

Tên thông thường của các axit có liên quan đến nguồn gốc tìm ra chúng nên không có tính hệ thống (bảng 9.1).

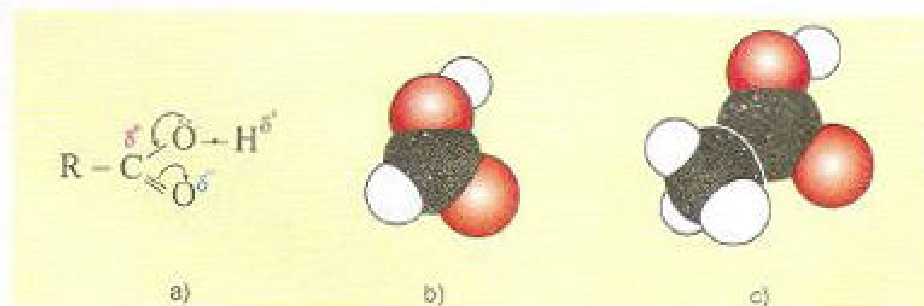
Bảng 9.1. Tên một số axit thường gặp

Công thức	Tên thông thường	Tên thay thế
$H-COOH$	Axit fomic	Axit metanoic
CH_3-COOH	Axit axetic	Axit etanoic
CH_3CH_2-COOH	Axit propionic	Axit propanoic
$(CH_3)_2CH-COOH$	Axit isobutiric	Axit 2-metylpropanoic
$CH_3[CH_2]_3-COOH$	Axit valeric	Axit pentanoic
$CH_2=CHCOOH$	Axit acrylic	Axit propenoic
$CH_2=C(CH_3)-COOH$	Axit metacrylic	Axit 2-metylpropenoic
$HOOC-COOH$	Axit oxalic	Axit etandioic
C_6H_5-COOH	Axit benzoic	Axit benzoic

II - CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Cấu trúc

Nhóm –COOH được hợp bởi nhóm cacbonyl (>C=O) và nhóm hiđroxyl (–OH) vì thế nó được gọi là nhóm **cacboxyl**. Tương tác giữa nhóm cacbonyl và nhóm hiđroxyl làm cho mật độ electron ở nhóm cacboxyl dịch chuyển như biểu diễn bởi các mũi tên ở hình 9.2a.

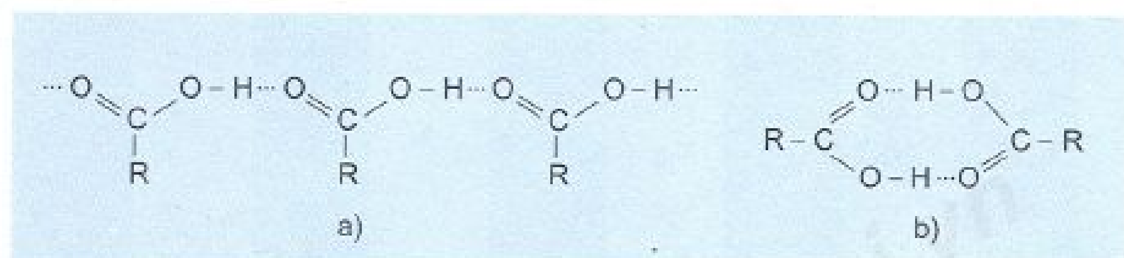


Hình 9.2. a) Sự dịch chuyển mật độ electron ở nhóm cacboxyl
b) Mô hình phân tử axit fomic
c) Mô hình phân tử axit axetic

Hệ quả là nguyên tử hiđro ở nhóm –OH axit trở nên linh động hơn ở nhóm –OH ancol, phenol và phản ứng của nhóm >C=O axit cũng không còn giống như của nhóm >C=O anđehit, xeton.

2. Tính chất vật lí

Ở điều kiện thường, tất cả các axit cacboxylic đều là những chất lỏng hoặc rắn. Điểm sôi của các axit cacboxylic cao hơn của anđehit, xeton và cả ancol có cùng số nguyên tử cacbon. Nguyên nhân là do sự phân cực ở nhóm cacboxyl (hình 9.2a) và sự tạo thành liên kết hiđro liên phân tử ở axit cacboxylic (hình 9.3).



Hình 9.3. Liên kết hiđro ở axit cacboxylic : a) Dạng polime ; b) Dạng đime

Axit cacboxylic cũng tạo liên kết hiđro với nước và nhiều chất khác. Các axit fomic, axetic, propionic tan vô hạn trong nước. Khi số nguyên tử C tăng lên thì độ tan trong nước giảm.

Mỗi axit cacboxylic có vị chua riêng biệt, *thí dụ* axit axetic có vị chua giấm, axit xitric có vị chua chanh, axit oxalic có vị chua me, axit tactric có vị chua nho,...

BÀI TẬP

1. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau :

   a) Axit cacbonic có nhóm cacboxyl. [ ]

   b) Axit cacbonic là axit cacboxylic. [ ]

   c) Axit cacboxylic no là axit không chứa liên kết bội. [ ]

   d) Axit cacboxylic không no là axit có chứa liên kết C=C hoặc C≡C. [ ]

2. a) Axit cacboxylic là gì ? Phân loại axit cacboxylic theo cấu tạo gốc hiđrocacbon.

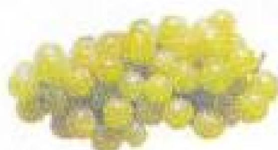
   b) Viết công thức cấu tạo chung cho dãy axit no đơn chức, mạch hở. Gọi tên thông thường và tên quốc tế của 5 thành viên đầu của dãy với mạch cacbon không phân nhánh.

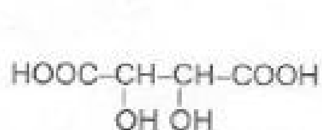
3. Viết công thức cấu tạo và gọi tên thay thế các axit đồng phân có công thức phân tử :

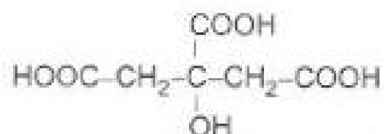
a) $C_5H_{10}O_2$;

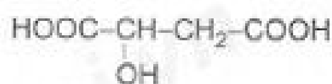
b) $C_4H_6O_2$.

4. Vị chua của trái cây là do các axit hữu cơ có trong đó gây nên. Trong quả táo có axit 2-hiđroxibutanđioic (axit malic), trong quả nho có axit 2,3-đihiđroxibutanđioic (axit tac-tric), trong quả chanh có axit 2-hiđroxipropan-1,2,3-tricacboxylic (axit xitric, còn gọi là axit limonic). Hãy điền các tên dưới các công thức sau cho phù hợp.




HOOC–CH(OH)–CH(OH)–COOH


$HOOC–CH_2–C(OH)(COOH)–CH_2–COOH$


$HOOC–CH(OH)–CH_2–COOH$

5. Nêu đặc điểm cấu tạo và sự phân bố mật độ electron ở nhóm cacboxyl. Giải thích :

a) Vì sao lực axit của axit cacboxylic lớn hơn của phenol và ancol.

b) Vì sao nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của axit cao hơn so với của anđehit, xeton và ancol có cùng số nguyên tử C.

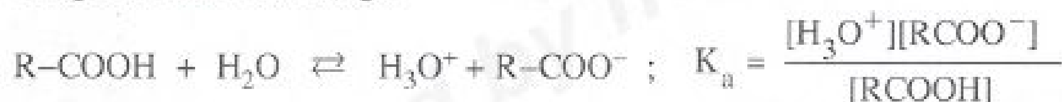
AXIT CACBOXYLIC : TÍNH CHẤT HOÁ HỌC, ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

- Hiểu mối liên quan giữa cấu trúc và tính chất của nhóm cacboxyl.
- Biết vận dụng kiến thức cũ vào phản ứng của gốc hiđrocacbon của axit cacboxylic.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của axit cacboxylic.

I – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Tính axit và ảnh hưởng của nhóm thế

Do mật độ electron ở nhóm OH dịch chuyển về phía nhóm C=O, nguyên tử H của nhóm OH trở nên linh động nên axit cacboxylic điện li không hoàn toàn trong nước theo cân bằng :

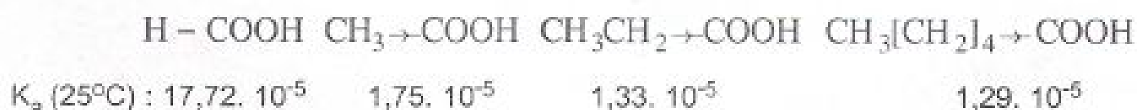


$$R{-}COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + R{-}COO^- \;;\quad K_a = \frac{[H_3O^+][RCOO^-]}{[RCOOH]}$$

K_a là mức đo lực axit : K_a càng lớn thì axit càng mạnh và ngược lại. Lực axit của axit cacboxylic phụ thuộc vào cấu tạo của nhóm nguyên tử liên kết với nhóm cacboxyl (kí hiệu chung là R).

Axit cacboxylic là những axit yếu. Tuy vậy, chúng có đầy đủ tính chất của một axit như : làm đỏ quỳ tím, tác dụng với kim loại giải phóng hiđro, phản ứng với bazơ, đẩy được axit yếu hơn ra khỏi muối.

• Trong các axit no đơn chức, axit fomic (R là H) mạnh hơn cả. Các nhóm ankyl đẩy electron về phía nhóm cacboxyl nên làm giảm lực axit :



	$H-COOH$	$CH_3\rightarrow COOH$	$CH_3CH_2\rightarrow COOH$	$CH_3[CH_2]_4\rightarrow COOH$
K_a (25°C) :	$17{,}72.10^{-5}$	$1{,}75.10^{-5}$	$1{,}33.10^{-5}$	$1{,}29.10^{-5}$

• Các nguyên tử có độ âm điện lớn ở gốc R hút electron của nhóm cacboxyl nên làm tăng lực axit.

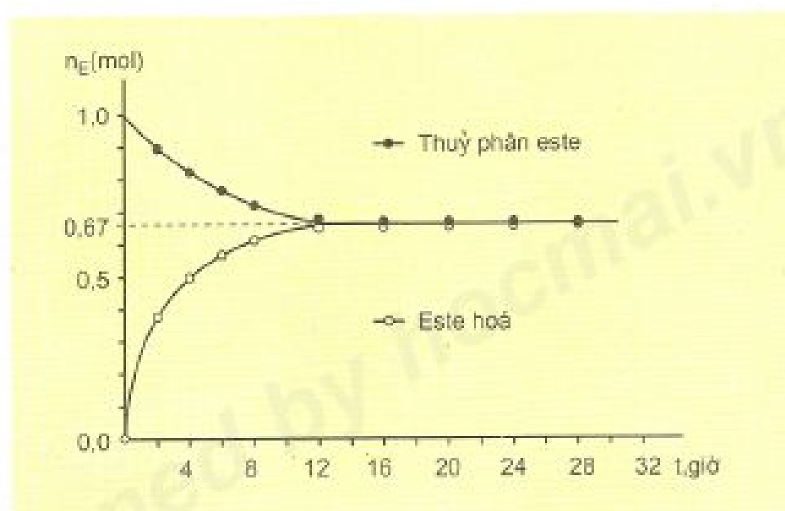
Thí dụ :

K_a (25°C) : 1,75. 10^{-5} 13,5. 10^{-5} 26,9. 10^{-5}

2. Phản ứng tạo thành dẫn xuất axit

a) Phản ứng với ancol (phản ứng este hoá)

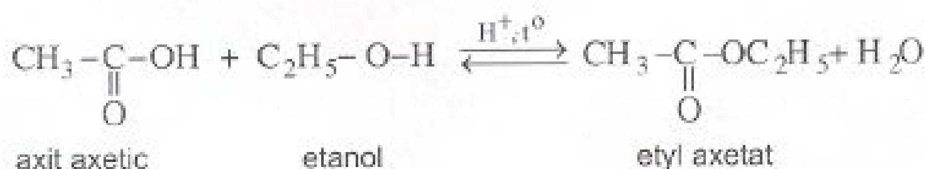
• Thực nghiệm : Trong những bình thuỷ tinh hàn kín chứa hỗn hợp phản ứng, được đun nóng ở 80°C. Sau phản ứng, chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 1M ta xác định được lượng axit axetic, từ đó tính được số mol este, n_E, ở mỗi bình. Kết quả thực nghiệm được biểu diễn trên đồ thị ở hình 9.4.



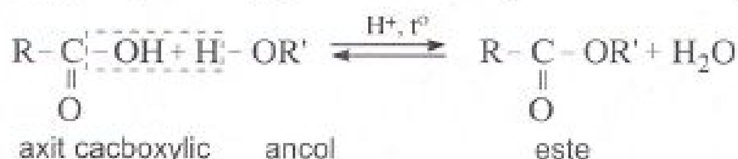
Hình 9.4. Sự phụ thuộc số mol este tạo thành vào thời gian phản ứng.

• Nhận xét : Phản ứng của 1 mol axit axetic và 1 mol ancol etylic (xúc tác axit) đạt tới giới hạn là tạo ra 2/3 mol este, còn dư 1/3 mol axit axetic và 1/3 mol ancol etylic. Khi xuất phát từ 1 mol este và 1 mol nước (xúc tác axit) thì thu được 1/3 mol axit axetic, 1/3 mol ancol etylic, còn dư 2/3 mol este, tức là cũng đạt tới giới hạn trên.

• Kết luận : Phản ứng của axit axetic với etanol xúc tác axit là phản ứng thuận nghịch



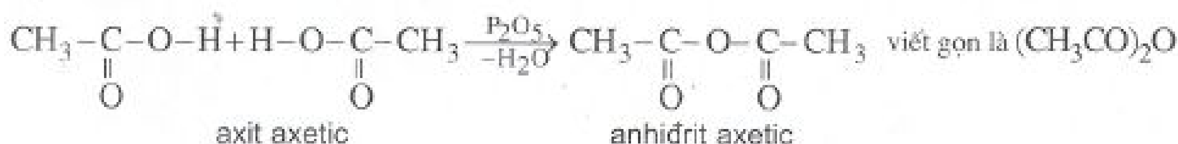
Một cách tổng quát, phản ứng giữa axit cacboxylic và ancol được viết như sau :



Chiều thuận là phản ứng este hoá, chiều nghịch là phản ứng thuỷ phân este.

b) Phản ứng tách nước liên phân tử

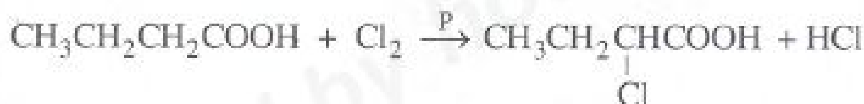
Khi cho tác dụng với P_2O_5, hai phân tử axit tách đi một phân tử nước tạo thành phân tử anhiđrit axit. *Thí dụ :*



3. Phản ứng ở gốc hiđrocacbon

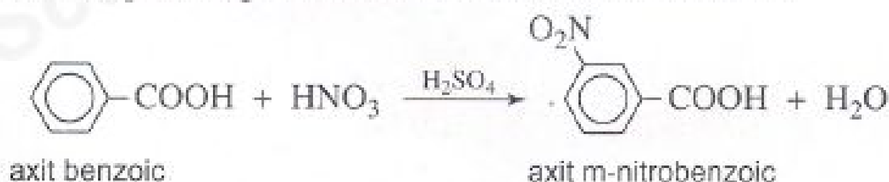
a) Phản ứng thế ở gốc no

Khi dùng photpho (P) làm xúc tác, Cl chỉ thế cho H ở cacbon bên cạnh nhóm cacboxyl. *Thí dụ :*



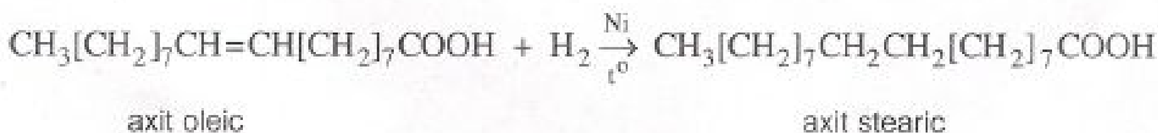
b) Phản ứng thế ở gốc thơm

Nhóm cacboxyl ở vòng benzen định hướng cho phản ứng thế tiếp theo vào vị trí meta và làm cho phản ứng khó khăn hơn so với thế vào benzen :



c) Phản ứng cộng vào gốc không no

Axit không no tham gia phản ứng cộng H_2, Br_2, Cl_2... như hiđrocacbon không no. *Thí dụ :*



II - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

a) Trong phòng thí nghiệm

• Oxi hoá hiđrocacbon, ancol,... :

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[H_2O,\ t^o]{KMnO_4} C_6H_5COOK \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5-COOH$$

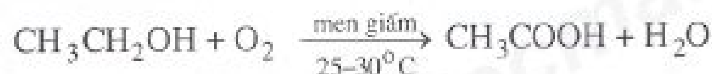
• Đi từ dẫn xuất halogen :

$$R-X \xrightarrow{KCN} R-C\equiv N \xrightarrow{H_3O^+,\ t^o} R-COOH$$

b) Trong công nghiệp

Axit axetic được sản xuất theo các phương pháp sau.

• Lên men giấm là phương pháp cổ nhất, ngày nay chỉ còn dùng để sản xuất giấm ăn :



$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow[25-30^oC]{\text{men giấm}} CH_3COOH + H_2O$$

• Oxi hoá anđehit axetic trước đây là phương pháp chủ yếu sản xuất axit axetic :

$$CH_3CH=O + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{xt,\ t^o} CH_3COOH$$

• Đi từ metanol và cacbon oxit, nhờ xúc tác thích hợp là phương pháp hiện đại sản xuất axit axetic :

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{xt,\ t^o} CH_3COOH$$

Vì metanol và cacbon oxit đều được điều chế từ metan có sẵn trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ nên phương pháp này cho axit axetic với giá hạ nhất.

2. Ứng dụng

a) Axit axetic

Axit axetic được dùng để điều chế những chất có ứng dụng quan trọng như : axit cloaxetic (dùng tổng hợp chất diệt cỏ 2,4-D ; 2,4,5-T...), muối axetat của nhôm, crom, sắt (dùng làm chất cầm màu khi nhuộm vải, sợi), một số este (làm dược liệu, hương liệu, dung môi,...), xenlulozơ axetat (chế tơ axetat),...

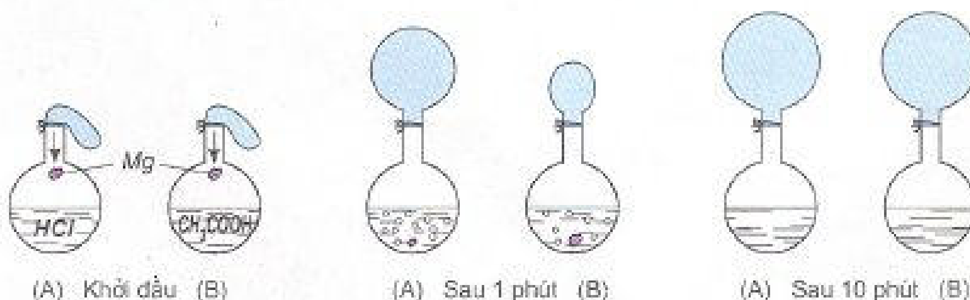
b) Các axit khác

Các axit béo như axit panmitic ($C_{15}H_{31}COOH$), axit stearic ($C_{17}H_{35}COOH$),... được dùng để chế xà phòng. Axit benzoic được dùng trong tổng hợp phẩm nhuộm, nông dược,... Axit salixylic dùng để chế thuốc cảm, thuốc xoa bóp, giảm đau,...

Các axit đicacboxylic (như axit ađipic, axit phtalic,...) được dùng trong sản xuất poliamit, polieste để chế tơ sợi tổng hợp.

BÀI TẬP

1. Viết phương trình hoá học của các phản ứng để minh họa :
   a) Axit axetic có đầy đủ tính chất của một axit.
   b) Axit axetic là một axit yếu, nhưng vẫn mạnh hơn axit cacbonic ; còn phenol là một axit yếu hơn axit cacbonic.
2. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc chữ S (sai) vào các dấu [ ] ở mỗi câu sau :
   a) Giấm ăn làm đỏ quỳ tím. [ ]
   b) Nước ép từ quả chanh không hoà tan được $CaCO_3$. [ ]
   c) Dùng axit axetic tẩy sạch được cặn bám ở trong phích nước nóng. [ ]
   d) Phản ứng của axit axetic với etanol là phản ứng trung hoà. [ ]
3. Hãy sắp xếp các axit trong các dãy sau theo thứ tự tăng dần lực axit :
   a) CH_3COOH, Cl_3CCOOH, $Cl_2CHCOOH$, $ClCH_2COOH$.
   b) $ClCH_2CH_2CH_2COOH$, $CH_3CH(Cl)CH_2COOH$, $CH_3CH_2CH(Cl)COOH$, $CH_3CH_2CH_2COOH$.
4. Hai bình như nhau, bình A chứa 0,50 lít axit clohiđric 2M, bình B chứa 0,50 lít axit axetic 2,0 M, được bịt kín bởi 2 bóng cao su như nhau. Hai mẩu Mg khối lượng như nhau được thả xuống cùng một lúc. Kết quả sau 1 phút và sau 10 phút (phản ứng đã kết thúc) được thể hiện như ở hình dưới đây. Hãy nhận xét và giải thích.



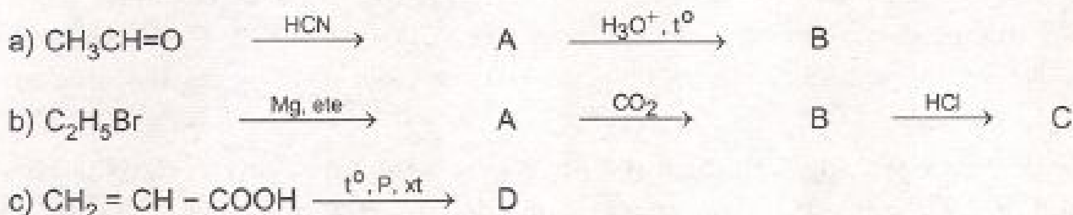
(A) Khởi đầu (B) (A) Sau 1 phút (B) (A) Sau 10 phút (B)

5. Viết phương trình hoá học của phản ứng khi cho axit acrylic tác dụng lần lượt với các chất sau :

a) C_6H_5–ONa b) $NaHCO_3$ c) H_2(xt Ni, t^o)

d) Br_2 trong CCl_4 e) P_2O_5

6. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau (các chữ cái chỉ sản phẩm hữu cơ chính) :



a) $CH_3CH{=}O \xrightarrow{HCN} A \xrightarrow{H_3O^+,\ t^o} B$

b) $C_2H_5Br \xrightarrow{Mg,\ ete} A \xrightarrow{CO_2} B \xrightarrow{HCl} C$

c) $CH_2 = CH - COOH \xrightarrow{t^o,\ P,\ xt} D$

7. Hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau :

a) Etanol, fomalin, axeton, axit axetic ; b) Phenol, *p*–nitrobenzanđehit, axit benzoic.

8. Để trung hoà 40,0 ml giấm cần dùng 25,0 ml dung dịch NaOH 1,00 M. Coi khối lượng riêng của giấm không khác khối lượng riêng của nước. Hãy tính nồng độ % của axit axetic trong mẫu giấm nói trên.

9*. Thêm nước vào 10,0 ml axit axetic băng (axit 100%, D = 1,05 g/ cm^3) đến thể tích 1,75 lít ở 25 °C rồi dùng máy đo thì thấy pH = 2,9.

a) Tính nồng độ mol của dung dịch thu được.

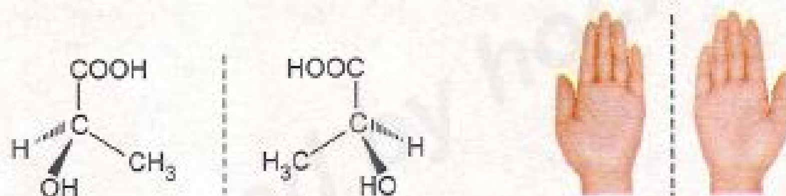
b) Tính độ điện li α của axit axetic ở dung dịch nói trên.

c) Tính gần đúng hằng số cân bằng của axit axetic ở 25 °C.

BÍ ẨN TRONG SỮA CHUA

Khi nghiên cứu các chất kết tinh thu được trong quá trình làm rượu nho, Béc-zê-li-uýt (Berzelius, 1831) và L. Pa-stơ (Louis Pasteus, 1860) đã phát hiện được các dạng khác nhau của "axit nho" có cùng công thức cấu tạo là HOOC–CH(OH)–CH(OH)–COOH (gọi là axit tactric), có mọi tính chất hoá học giống nhau, nhưng tính chất quang học lại khác nhau.

Sau đó người ta cũng tách được hai dạng khác nhau của axit lactic (có trong sữa chua, dưa chua,...). Hai dạng này có cùng công thức cấu tạo $CH_3CH(OH)COOH$, có t_{nc}, t_s và tính chất hoá học như nhau, chỉ khác nhau về tính chất quang học, vì vậy được gọi là hai đồng phân quang học, thuộc loại đồng phân lập thể. Thuyết cấu tạo hoá học của Bút-lê-rốp không giải thích được hiện tượng đồng phân quang học đó. Chỉ sau thuyết "cacbon tứ diện" của Lơ-ben (LeBel), Van-Hốp (Vant Hoff 1874) người ta mới hiểu được hiện tượng đồng phân quang học.



axit (–) lactic – gương – axit (+) lactic   Bàn tay trái - Gương - Bàn tay phải

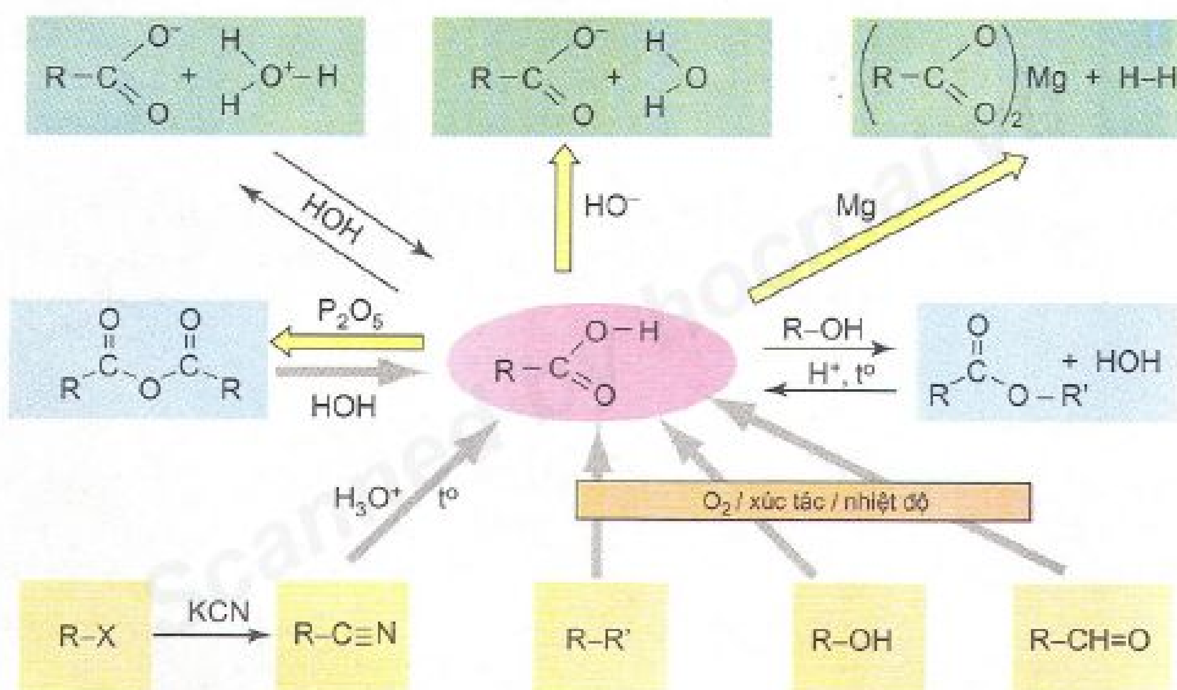
Chỉ cần chú ý rằng, nguyên tử C thứ hai của axit lactic đính với 4 nhóm thế khác nhau (H, OH, CH_3 và COOH) nên có 2 cách phân bố khác nhau trong không gian, là sẽ hiểu được điều bí ẩn đó. Về mặt đối xứng hình học, hai đồng phân quang học của axit lactic cũng tương tự như bàn tay trái và bàn tay phải của người bình thường vậy. Khi vận động nhiều ở cơ bắp, một dạng của axit lactic sẽ tích tụ lại làm cho ta cảm thấy mỏi mệt.

Bài 62

LUYỆN TẬP
Axit cacboxylic

- Nắm vững cấu trúc, tính chất vật lí và tính chất hoá học của axit cacboxylic.
- Vận dụng để giải các bài tập nhận biết, so sánh và điều chế axit cacboxylic.

I – KIẾN THỨC CẦN NẮM VỮNG



II – BÀI TẬP

1. Hãy điền các từ ngữ thích hợp vào các chỗ trống trong đoạn viết về cấu trúc nhóm cacboxyl sau đây :

"Nhóm cacboxyl được hợp bởi ...(1)... và ...(2)... Do mật độ electron dịch chuyển từ nhóm ...(3)... về, nên nhóm ...(4)... ở axit cacboxylic kém hoạt động hơn nhóm ...(5)... ở anđehit và ở ...(6)..., còn nguyên tử H ở nhóm ...(7)... axit thì linh động hơn ở nhóm OH ...(8)... và ở nhóm ...(9)... phenol".

A : ancol ; B : OH ; C : nhóm hiđroxyl ; D : nhóm cacboxyl ; E : C = O ; G : xeton. (Chú ý : mỗi cụm từ có thể dùng nhiều lần)

2. Hãy so sánh nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và độ tan trong nước của anđehit và axit tương ứng. Giải thích nguyên nhân dẫn tới sự khác nhau giữa chúng.

3. a) Hãy nêu những phản ứng ở nhóm chức axit cacboxylic, cho thí dụ minh hoạ.

   b) Hãy nêu các phản ứng ở gốc hiđrocacbon của axit cacboxylic, cho thí dụ minh hoạ.

4. a) Hãy nêu phương pháp chung điều chế axit cacboxylic.

   b) Hãy viết phương trình hoá học của phản ứng điều chế axit axetic trong công nghiệp đi từ metanol, từ etilen và từ axetilen. Hiện nay người ta sử dụng phương pháp nào là chính, vì sao ?

5. Vì sao axit axetic được sản xuất nhiều hơn so với các axit hữu cơ khác ?

6. Hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau :

   a) Etyl axetat, fomalin, axit axetic và etanol.

   b) Các dung dịch : axetanđehit, glixerol, axit acrylic và axit axetic.

7. Cho nước brom vào hỗn hợp gồm phenol và axit axetic, đến khi ngừng mất màu nước brom thì lọc và thu được 33,1 g kết tủa trắng. Để trung hoà phần nước lọc, cần dùng hết 248,0 ml dung dịch NaOH 10,0% (D = 1,11 g/cm^3). Xác định thành phần phần trăm hỗn hợp ban đầu.

8*. Kết quả phân tích nguyên tố cho thấy hợp chất A chứa 55,81% C, 7,01% H còn lại oxi ; A là chất lỏng rất ít tan trong nước, không có vị chua, không làm mất màu nước brom. 1,72 g A phản ứng vừa đủ với 20,0 ml dung dịch NaOH 1,0 M và tạo thành một hợp chất duy nhất B có công thức phân tử $C_4H_7O_3Na$. Khi đun nóng với dung dịch axit vô cơ, từ B lại tạo thành A.

   a) Xác định công thức phân tử của A.

   b) Từ công thức phân tử và tính chất của A, cho biết A thuộc loại hợp chất nào.

   c) Viết công thức cấu tạo của A, B và các phương trình hoá học đã nêu.

9*. Tổng hợp isoamyl axetat (để làm "dầu chuối") gồm 3 giai đoạn như sau :

   A : Cho 60,0 ml axit axetic "băng" (axit 100%, D = 1,05 g/cm^3), 108,6 ml 3-metylbutan-1-ol (ancol isoamylic, D = 0,81 g/ cm^3, nhiệt độ sôi xem bảng 8.3) và 1 ml H_2SO_4 vào bình cầu có lắp máy khuấy, ống sinh hàn (xem hình vẽ ở đầu chương) rồi đun sôi trong vòng 8 giờ.

   B : Sau khi để nguội, lắc hỗn hợp thu được với nước, chiết bỏ lớp nước, rồi lắc với dung dịch Na_2CO_3, chiết bỏ lớp dung dịch nước, lại lắc hỗn hợp thu được với nước, chiết bỏ lớp nước.

   C : Chưng cất lấy sản phẩm ở 142 – 143 °C thu được 60,0 ml isoamyl axetat. Isoamyl axetat là chất lỏng D = 0,87 g/ cm^3, sôi ở 142,5 °C, có mùi thơm như mùi chuối chín (mùi dầu chuối).

   a) Dùng hình vẽ để mô tả 3 giai đoạn A, B, C (xem hình 4.1, 4.2).

   b) Viết phương trình hoá học của phản ứng xảy ra ở giai đoạn A và B.

   c) Tính hiệu suất của phản ứng.

THỰC HÀNH
Tính chất của anđehit và axit cacboxylic

- Biết làm thí nghiệm tráng bạc để nhận biết anđehit.
- Biết phương pháp tiến hành thí nghiệm phân biệt các chất đã học.

I – NỘI DUNG THÍ NGHIỆM VÀ CÁCH TIẾN HÀNH

Thí nghiệm 1 : Phản ứng tráng bạc

Cho 1 ml dung dịch $AgNO_3$ 1% vào ống nghiệm đã rửa sạch, nhỏ thêm từ từ từng giọt dung dịch NH_3 5% và lắc ống nghiệm cho đến khi vừa hoà tan hết kết tủa. Dung dịch thu được gọi là thuốc thử Tolen (Tollens). Thuốc thử này sẽ kém nhạy nếu cho dư dung dịch NH_3.

Nhỏ vài giọt dung dịch fomanđehit vào dung dịch thuốc thử Tolen. Đun nóng hỗn hợp vài phút trên nồi nước nóng 60 – 70°C. Quan sát lớp bạc kim loại tách ra bám vào thành ống nghiệm.

Thí nghiệm 2 : Phản ứng đặc trưng của anđehit và axit cacboxylic

Có 3 lọ hoá chất không nhãn chứa các dung dịch sau : axit axetic, anđehit fomic và etanol. Hãy phân biệt chúng bằng phương pháp hoá học.

II – VIẾT TƯỜNG TRÌNH

Phụ lục : BẢNG TÍNH TAN CỦA MỘT SỐ CHẤT TRONG NƯỚC

Anion	Cation																			
	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Cu^{2+}	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Cl^-	T	T	T	T	T	K	T	T	T	T	T	T	T	T	I	–	T	T	T	T
Br^-	T	T	T	T	T	K	T	T	T	T	T	I	T	T	I	–	T	T	T	T
I^-	T	T	T	T	–	K	T	T	T	T	T	K	T	T	K	–	T	K	–	T
NO_3^-	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	–	T	T	T	T	T	T
CH_3COO^-	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	–	T	–	–	T	–	T
S^{2-}	T	T	T	T	K	K	–	T	T	T	K	K	–	K	K	K	–	K	K	K
SO_3^{2-}	T	T	T	T	K	K	K	K	K	K	K	K	–	–	K	K	–	K	–	K
SO_4^{2-}	T	T	T	T	T	I	T	K	K	K	T	–	T	T	K	–	T	T	T	T
CO_3^{2-}	T	T	T	T	–	K	K	K	K	K	K	–	–	–	K	K	–	K	–	K
SiO_3^{2-}	T	T	T	–	–	–	K	K	K	K	K	–	K	–	K	–	–	K	K	K
CrO_4^{2-}	T	T	T	T	K	K	T	I	I	K	K	K	–	–	K	K	T	K	–	–
PO_4^{3-}	K	T	T	T	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
OH^-	T	T	T	T	K	–	K	I	I	T	K	–	K	K	K	K	K	K	K	K

T : chất dễ tan
I : chất ít tan (độ tan nhỏ hơn 1 g/100 g nước)
K : chất thực tế không tan (độ tan nhỏ hơn 0,01 g/100 g nước)
– : chất không tồn tại hoặc bị nước phân huỷ

MỤC LỤC TRA CỨU

B

C

D

Đ

E

F

G

H

I

K

Q

R

S

T

U

V

X

MỤC LỤC

Chương 4 : Đại cương về hoá học hữu cơ

Chương 5 : Hiđrocacbon no

Chương 6 : Hiđrocacbon không no

Chương 7 : Hiđrocacbon thơm - Nguồn hiđrocacbon thiên nhiên

Chương 8 : Dẫn xuất halogen. Ancol - Phenol

Chương 9 : Anđehit - Xeton - Axit cacboxylic

Chịu trách nhiệm xuất bản : Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc **NGÔ TRẦN ÁI**
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập **NGUYỄN QUÝ THAO**

Biên tập nội dung : **VƯƠNG MINH CHÂU – HOÀNG KIỀU TRANG**
Biên tập mĩ thuật : **PHAN THU HƯƠNG**
Thiết kế sách : **NGUYỄN THỊ HỒNG VY**
Minh hoạ và trình bày bìa : **NGUYỄN THỊ HỒNG VY**
Sửa bản in : **PHÒNG SỬA BẢN IN** (NXB GIÁO DỤC TẠI HÀ NỘI)
Chế bản : **BAN BIÊN TẬP – THIẾT KẾ MĨ THUẬT**
(NXB GIÁO DỤC TẠI HÀ NỘI)

Trong sách có sử dụng một số hình ảnh minh hoạ của sách trong và ngoài nước.

HOÁ HỌC 11 – NÂNG CAO

Mã số : NH107M7

In 70.000 cuốn (QĐ14), khổ 17 x 24cm,
tại Công ty In và Văn hóa phẩm
Số in: 187/6. Số XB: 692-2006/CXB/541-1530/GD
In xong và nộp lưu chiểu tháng 6 năm 2007.

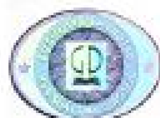
SÁCH GIÁO KHOA LỚP 11

1. TOÁN HỌC
   - ĐẠI SỐ VÀ GIẢI TÍCH 11
   - HÌNH HỌC 11
2. VẬT LÍ 11
3. HOÁ HỌC 11
4. SINH HỌC 11
5. NGỮ VĂN 11 (tập một, tập hai)
6. LỊCH SỬ 11
7. ĐỊA LÍ 11
8. TIN HỌC 11
9. CÔNG NGHỆ 11
10. GIÁO DỤC CÔNG DÂN 11
11. NGOẠI NGỮ
    - TIẾNG ANH 11 • TIẾNG PHÁP 11
    - TIẾNG NGA 11 • TIẾNG TRUNG QUỐC 11

SÁCH GIÁO KHOA LỚP 11 - NÂNG CAO

Ban Khoa học Tự nhiên :
- TOÁN HỌC (ĐẠI SỐ VÀ GIẢI TÍCH 11, HÌNH HỌC 11)
- VẬT LÍ 11 • HOÁ HỌC 11 • SINH HỌC 11

Ban Khoa học Xã hội và Nhân văn :
- NGỮ VĂN 11 (tập một, tập hai)
- LỊCH SỬ 11 • ĐỊA LÍ 11
- NGOẠI NGỮ (TIẾNG ANH 11, TIẾNG PHÁP 11, TIẾNG NGA 11, TIẾNG TRUNG QUỐC 11)



Giá: 12.500đ